

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Институт химии

В. П. Боярский, Т. Г. Чулкова, С. А. Мильцов, П. М. Толстой

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ СБОРНИК ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2016

УДК 547.1'1:544.47(075)
ББК 24.237 : 24.54-74.58
Б86

*Утверждено Ученым Советом Института химии СПбГУ
в качестве учебного пособия для студентов 4-го и 5-го курсов*

Рецензенты:

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии Санкт-Петербургского
государственного лесотехнического университета

А. В. Васильев

к.х.н., доцент, доц. кафедры органической химии
Института химии СПбГУ

П. С. Лобанов

Боярский В. П., Чулкова Т. Г., Мильцов С. А., Толстой П. М.

Б86 Теоретические основы органической химии. Сборник задач: учебно-методическое пособие / В. П. Боярский, Т. Г. Чулкова, С. А. Мильцов, П. М. Толстой — СПб.: Издательство ВВМ, 2016. — 73 с.

ISBN 978-5-9651-0965-4

В учебном пособии собраны задачи к курсу лекций «Теоретические основы органической химии», читаемому для студентов Института химии СПбГУ, приведены решения предложенных заданий.

Предназначено для самостоятельной работы студентов.

УДК 547.1'1:544.47(075)
ББК 24.237 : 24.54-74.58

ISBN 978-5-9651-0965-4

© В. П. Боярский, Т. Г. Чулкова,
С. А. Мильцов, П. М. Толстой 2016

Содержание

Введение	4
I. Строение органических соединений и свойства химических связей	5
II. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия	11
III. Водородная связь	16
IV. Корреляционные уравнения	17
V. Влияние растворителей на реакционную способность	20
VI. Перенос протона	22
VII. Электрофильное замещение в ароматическом ряду	23
VIII. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду	26
IX. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду	32
X. Реакции отщепления	35
XI. Реакции электрофильного присоединения	40
XII. Присоединение по карбонильной группе	43
XIII. Реакции винильного замещения	45
XIV. Дополнительные задачи	46
Примеры ответов и решений	50

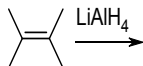
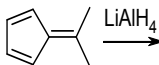
Введение

Настоящий задачник является учебным пособием к курсу «Теоретические основы органической химии». Материалом для большинства задач служит реальный экспериментальный материал, почерпнутый из ряда монографий и оригинальных статей. При изучении курса теоретических основ органической химии перед студентами стоит задача не только усвоить теоретический материал, ознакомиться с основными теоретическими представлениями, но и научиться применять их на практике к конкретным объектам и реакциям. Необходим переход от пассивного усвоения курса к активному, для чего чрезвычайно важна самостоятельная работа. Применение полученных теоретических знаний к решению проблем, возникающих при анализе реальных экспериментальных данных, позволяет более глубоко усвоить курс и помогает молодому исследователю при переходе к практической деятельности.

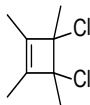
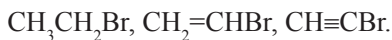
В пособие включены как задачи, предназначенные для рассмотрения на семинарских занятиях, так и задачи, которые будут использованы для контроля знаний студентов на контрольных работах и экзаменах. Также задачник может использоваться студентами для самостоятельной работы, поэтому ряд задач снабжен ответами для того, чтобы обучающийся смог самостоятельно проверить усвоение материала.

I. Строение органических соединений и свойства химических связей

1. Напишите структурные и электронные формулы всех соединений состава CHNO .
2. Диметиламиноизоцианат $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ образует димер с пятичленным циклом, содержащий две неэквивалентные карбонильные группы. Какова структура димера?
3. Какой углеводород будет восстанавливаться? Каково строение продукта?



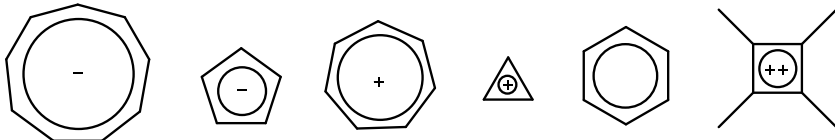
4. Как и почему изменяется длина связи $\text{C}-\text{F}$ в следующем ряду:
 CH_3F , CH_2F_2 , CF_4 ?
5. Расположите в порядке увеличения температуры кипения соединения:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$; 2-, 3- и 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
6. Расположите в порядке увеличения температуры кипения соединения:



7. При растворении соединения в смеси $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ образуется продукт, дающий в спектре ЯМР ^1H один сигнал с $\delta=3.7$ м.д. Каково его строение?
8. Соединение состава $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$, содержащее два незамещенных фенильных ядра, при взаимодействии с избытком хлора дает единственный продукт состава $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Каково строение исходного соединения и полученного продукта? Чем объясняется высокий

дипольный момент исходного соединения ($\mu=7,9$ D)?

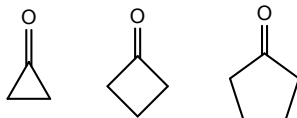
9. Если атом углерода является частью ароматической π -системы, то его химический сдвиг обычно монотонно изменяется в зависимости от плотности заряда (с учетом знака, увеличение положительного заряда приводит к росту значения химического сдвига). С учетом этого, расположите следующие молекулы в порядке возрастания химического сдвига атомов углерода:



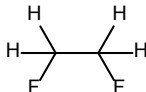
10. Расположите молекулы в порядке увеличения длины волны длинноволнового перехода в УФ спектре поглощения.



11. Расположите молекулы в порядке уменьшения частоты валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектре:

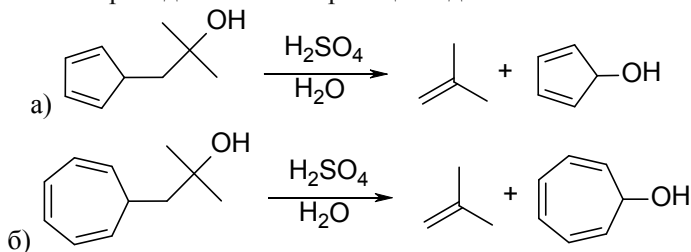


12. Для следующей молекулы структуру наиболее энергетически выгодного конформера определяют не только стерические эффекты, но и эффект сверхсопряжения. Нарисуйте этот конформер.

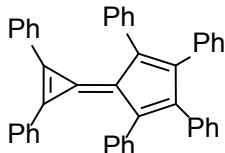


13. Расположите диметилпиридины в порядке роста дипольного момента.

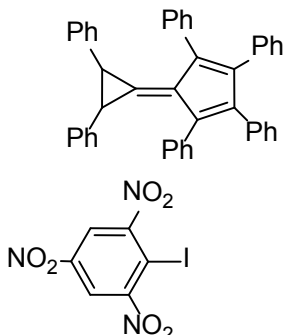
14. Какая из приведенных ниже реакций идет легче:



15. Изображенное ниже соединение имеет дипольный момент $\mu=6.3D$.



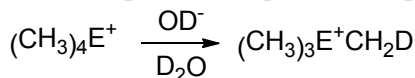
Чем объясняется большая величина дипольного момента? Как изменится μ при переходе к



16. В соединении (0.135 нм и 0.145 нм). Какая из них длиннее?
 17. В каком из соединений больше длина связи C=O:



18. Как будет меняться скорость дейтерообмена в ряду E = N, P, As?



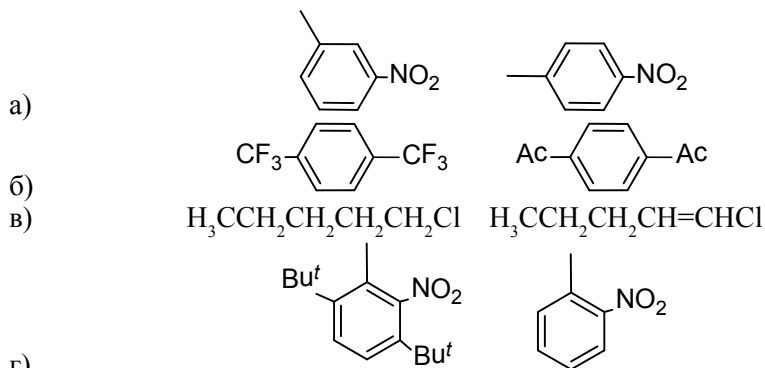
19. Как изменяется дипольный момент в следующем ряду:



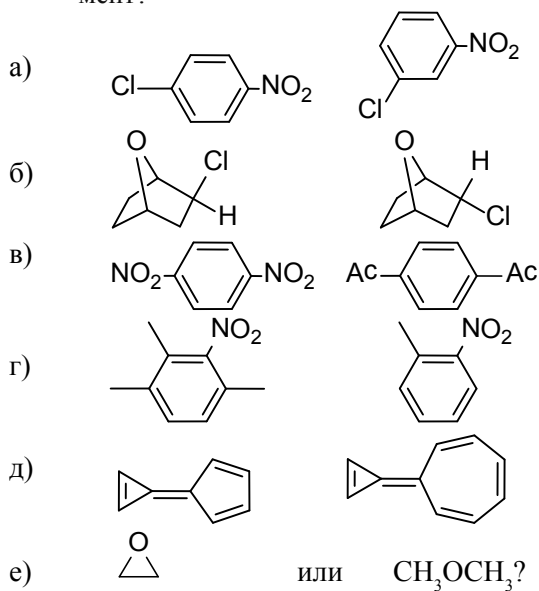
20. Как изменяется дипольный момент $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ с температурой?
 21. Как изменяется дипольный момент $\text{CH}_3\text{OCOCOOCH}_3$ с температурой?
 22. Как меняется длина связи C-H в ряду



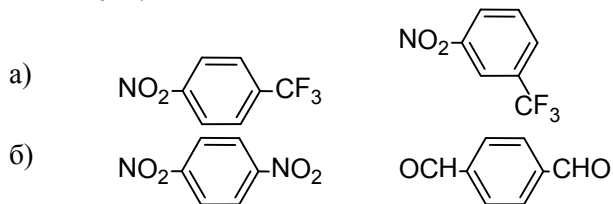
23. Какое из соединений в каждой паре имеет больший дипольный момент?

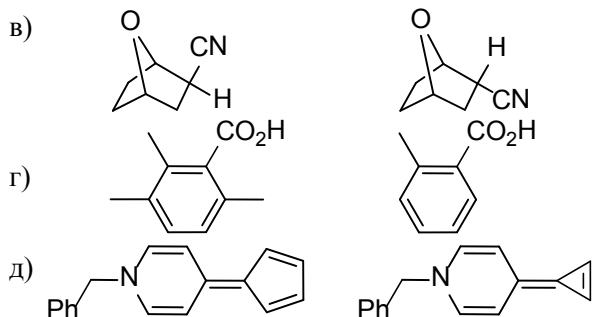


24. Какое из соединений в каждой паре имеет больший дипольный момент?



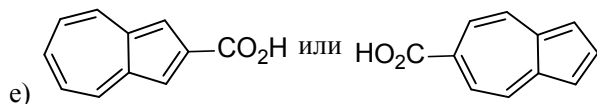
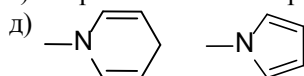
25. Какое из соединений в каждой паре имеет больший дипольный момент?





26. Какое соединение в каждой паре имеет больший дипольный момент:

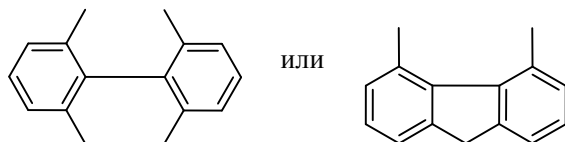
- а) п-хлорбензонитрил или о-хлорбензонитрил
 б) хлороформ или хлористый метил
 в) п-диметоксибензол или п-дицианобензол
 г) нитробензол или нитрометизтилен



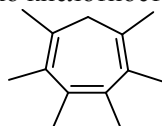
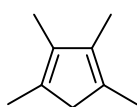
27. Какое соединение в каждой паре имеет большую температуру кипения:

- а) о-дихлорбензол или п-дихлорбензол,
 б) о-диэтиламинофенол или п-диэтиламинофенол,
 в) цис-гексен-3 или транс-гексен-3,
 г) 1-хлорбутан или 1-хлорбутен-1.

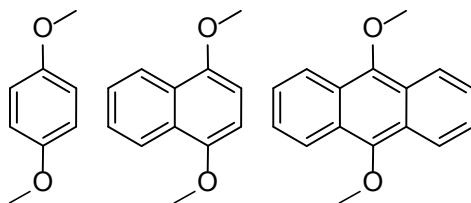
28. Какое соединение имеет большую поляризуемость:



29. Расположите углеводороды по возрастанию кислотности:

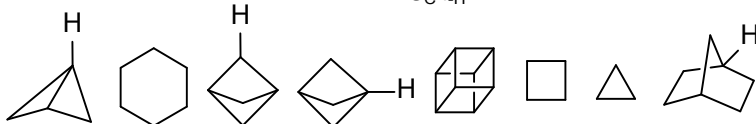


30. Три изображенных ниже соединения имеют дипольные моменты $\mu=1.73D$; $1.73D$; $2.09D$.

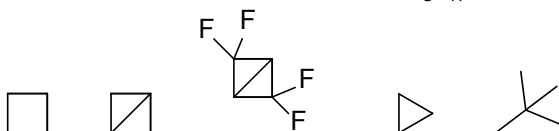


Какому веществу какое значение дипольного момента соответствует?
Как изменится $\Delta\mu$ при переходе от $OSCH_3$ к $OSCH(CH_3)_2$?

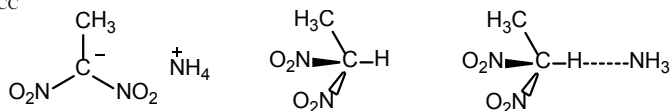
31. Предсказать порядок изменения $J_{C^{13}-H}$ для следующих соединений:



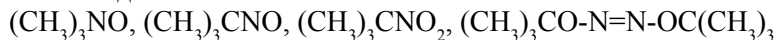
32. Расположите в порядке увеличения $J_{C^{13}-H}$ следующие соединения:



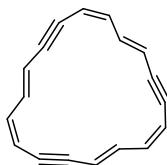
33. Известно, что константа спин-спинового взаимодействия между двумя атомами углерода, $^1J_{CC}$, увеличивается с ростом s -характера связи. Расположите следующие молекулы в порядке уменьшения $^1J_{CC}$:



34. Расположите в порядке увеличения длины связи N-O следующие соединения:



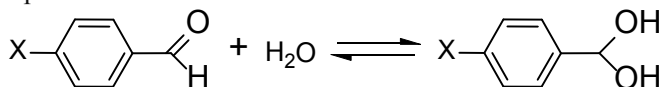
35. Является ли следующая система ароматической?



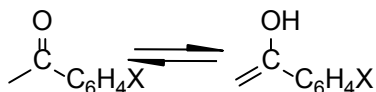
II. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия

36. По какому атому протонируется молекула гуанидина $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$?

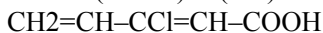
37. Как в общем виде сказывается природа заместителя X на положении равновесия?



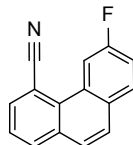
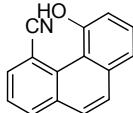
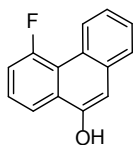
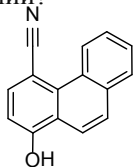
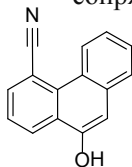
38. Как в общем виде сказывается природа заместителя X на положении равновесия?



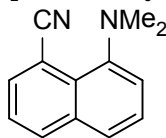
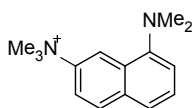
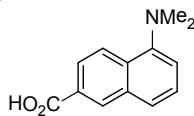
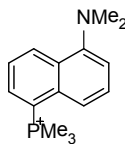
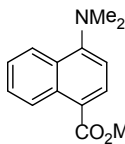
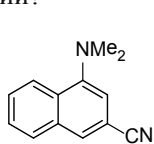
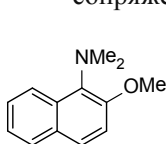
39. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



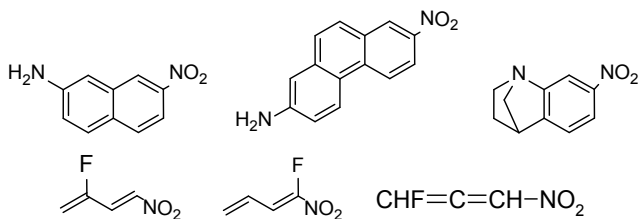
40. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



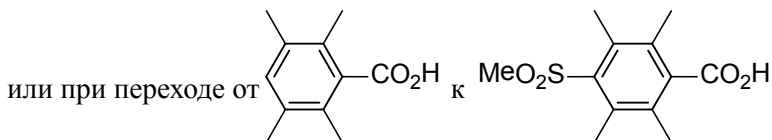
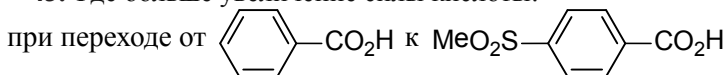
41. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



42. В каких соединениях заместители находятся в прямом полярном сопряжении?



43. Где больше увеличение силы кислоты:

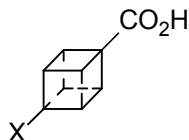


44. В каком из соединений выше степень прямого полярного сопряжения:



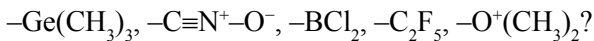
45. Для кислот $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (pK_{a2} всегда больше (pK_{a1}) . Каково минимально возможное различие между (pK_{a2}) и (pK_{a1}) ?

46. Как зависит сила кислот от X:

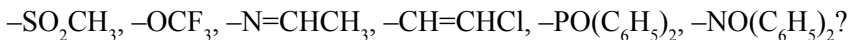


для $X = -CF_3, -H, -CH=CH_2, -CH_3, -C\equiv CH, -CCl_3$.

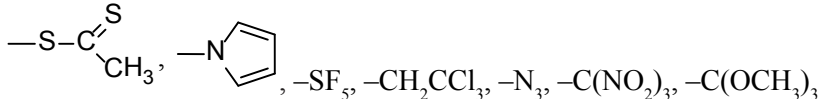
47. Какие электронные эффекты могут проявлять следующие заместители:



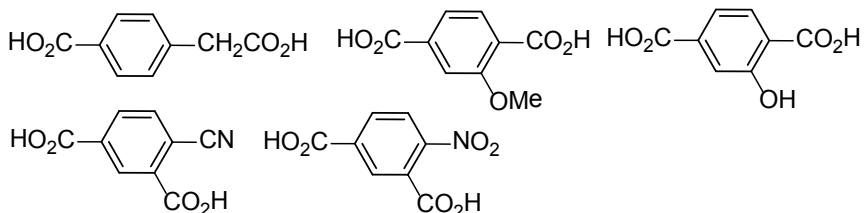
48. Какие электронные эффекты могут проявлять следующие заместители:



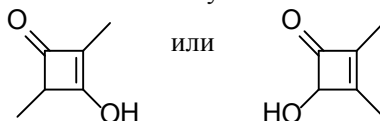
49. Какими электронными эффектами обладают следующие заместители:



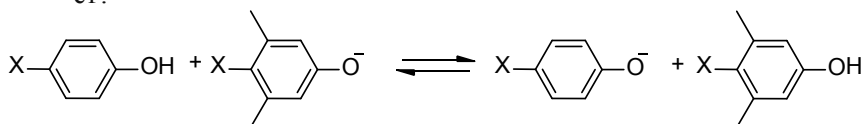
50. Каковы сопряженные основания следующих кислот (по первой ступени диссоциации)?



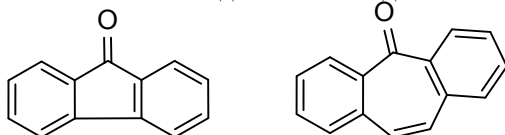
51. Какое соединение имеет большую кислотность:



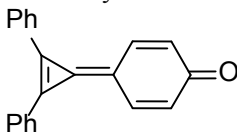
52. Константы равновесия приведенной ниже реакции для $X = \text{H}$, NO_2 равны 1.6, 13.0. Какому заместителю какая константа соответствует?



53. Какое из соединений обладает более основными свойствами:

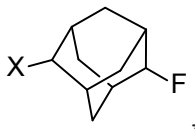


54. Чем можно объяснить высокую основность соединения



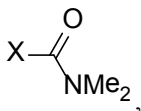
(pK_a сопряженной кислоты = 3.8)?

55. Расположите в порядке роста химического сдвига ^{19}F соединения



где $X = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{B}(\text{CH}_3)_2$

56. Расположите в порядке увеличения $|\mu_{\text{эксп.}} - \mu_{\text{выч.}}|$ соединения 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, где $X = \text{Br}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHC}_6\text{H}_5, \text{NO}_2$.
57. Расположите в порядке увеличения кислотности нитро-1-нафтолы.
58. Расположите в порядке увеличения потенциала ионизации радикалы 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^\bullet$, где $X = \text{CH}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{O}, \text{NH}_2, \text{I}, \text{COCH}_3, \text{COCF}_3$.
59. Расположите в порядке увеличения скорости вращения вокруг связи C-N соединения



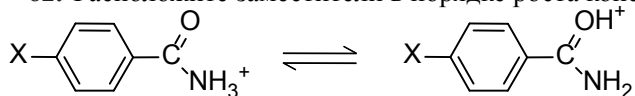
где $X = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CHF}_2)_3, \text{CF}_3, \text{OCH}_3, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2$

60. Расположите в порядке увеличения сродства к электрону радикалы $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet$,

где $X = \text{H}, 4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3, 4-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$

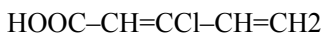
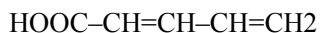
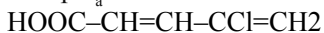
61. Расположите в порядке увеличения степени ионной диссоциации в растворе $(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{CCl}$, где $X = \text{H}, 2-\text{Cl}, 3-\text{Cl}, 4-\text{Cl}$.

62. Расположите заместители в порядке роста константы равновесия:

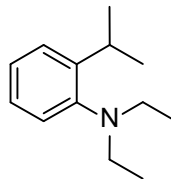
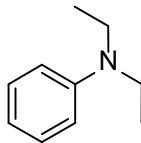
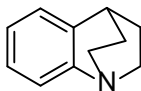
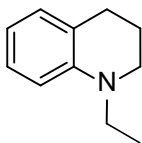


$X = \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{H}, \text{F}, \text{Br}$

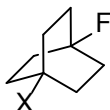
63. Расположите кислоты в порядке роста pK_a :



64. Расположите следующие соединения в порядке роста основности:



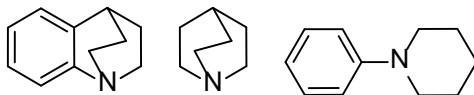
65. Расположите следующие соединения в порядке увеличения химического сдвига ^{19}F :



$X = \text{F, Br, I, Cl, NO}_2, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3, \text{CN, CONH}_2, \text{CH}_3, \text{COOCH}_3.$

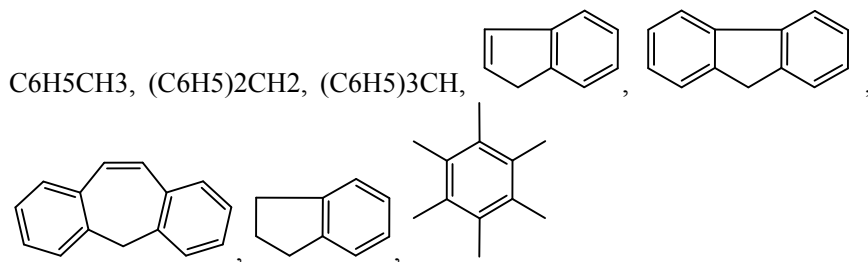
66. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основности:

1)

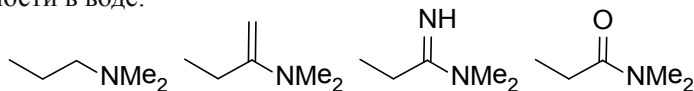


2) $\text{MeNH}_2, (\text{NH}_2)_2\text{CO, MeCONH}_2, \text{MeOCONH}_2$

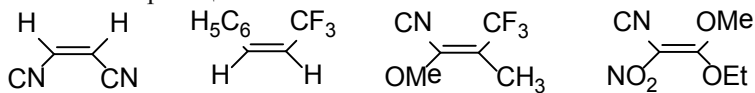
67. Расположите следующие соединения в порядке увеличения кислотности:



68. Расположите следующие соединения в порядке увеличения основности в воде:



69. Одно из приведенных ниже соединений подвергается геометрической изомеризации значительно легче остальных. Какое?



70. Расположите кислоты в порядке уменьшения pK_a :

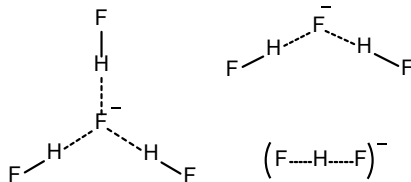


$X = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{COCH}_3, \text{CONH}_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$

III. Водородная связь

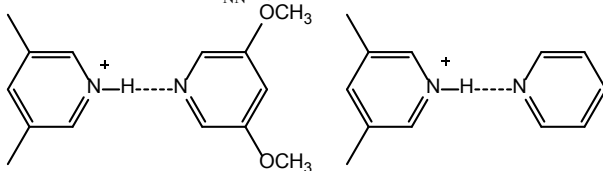
71. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности: фенол, *орто*-, *мета*- и *пара*-гидроксиацетофеноны.
72. Химический сдвиг протона, δH , возрастает при образовании им водородной связи и увеличивается при увеличении симметричности (прочности) связи.

а. Расположите следующие комплексы в порядке возрастания δN :

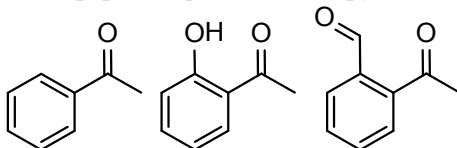


б. В каком растворителе химический сдвиг группы ОН воды (содержащейся в качестве примеси) будет выше, в дейтероацетоне или в дейтеробензоле?

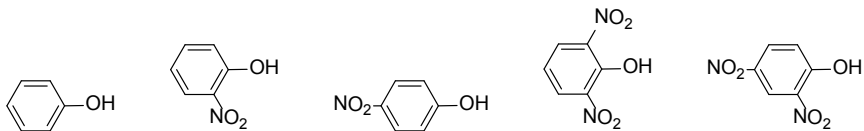
73. Сильные водородные связи имеют признаки ковалентности. Одним из признаков является появление константы спин-спинового взаимодействия через водородный мостик, значение которой возрастает по мере увеличения прочности (симметричности) водородной связи. В каком из двух водородно-связанных комплексов величина константы ${}^2hJ_{\text{NN}}$ будет выше?



74. Расположите следующие соединения в порядке увеличения содержания енольной формы карбонильной группы:

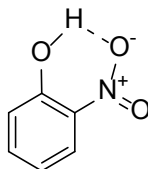


75. Расположите соединения в порядке увеличения кислотности:



76. В каком соединении прочнее внутримолекулярная водородная связь – в 2,4-динитрофеноле или в 2,5-динитрофеноле?

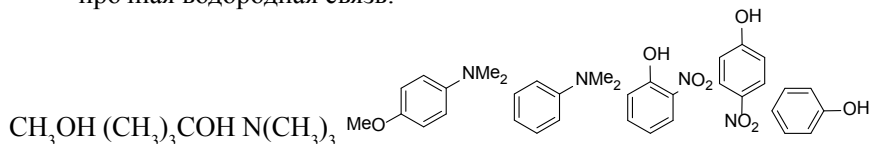
77. В молекуле *орто*-нитрофенола имеется прочная внутримолекулярная водородная связь:



Какой заместитель и в какое положение ароматического кольца следует поставить, чтобы:

- 1) Максимально увеличить прочность имеющейся водородной связи?
- 2) Максимально уменьшить прочность имеющейся водородной связи?

78. Выберите пару соединений, между которыми образуется наиболее прочная водородная связь:

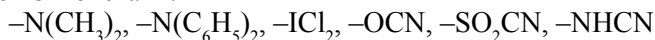


IV. Корреляционные уравнения

79. Ниже приведены шесть различных заместителей и шесть наборов σ -констант. Какому заместителю соответствует каждый из наборов σ -констант?

	1	2	3	4	5	6
$-\text{CBr}_3$;						
$-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$;						
$-\text{SF}_5$;						
$-\text{BF}_2$;						
$-\text{C}(\text{CN})_3$;						
$-\text{N}=\text{CCl}_2$						
σ_{M}	0.32	0.61	0.21	0.98	0.28	-0.04
σ_{P}	0.48	0.68	0.13	0.99	0.29	0.04

80. Ниже приведены шесть различных заместителей и шесть наборов σ -констант. Какому заместителю соответствует каждый из наборов σ -констант?



	1	2	3	4	5	6
σ_M	-0.07	0.21	-0.15	0.67	1.10	1.1
σ_n	-0.28	0.06	-0.83	0.54	1.11	1.26

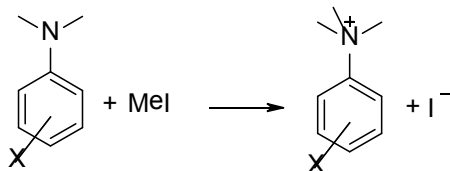
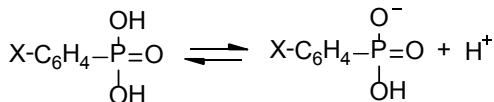
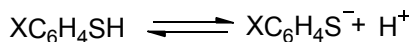
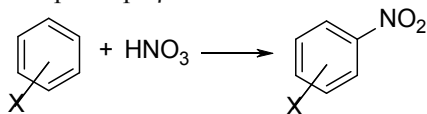
81. Ниже приведены шесть различных заместителей и шесть наборов σ -констант. Какому заместителю соответствует каждый из наборов σ -констант?

X = цикло-C₃H₅, -CH(C₆H₅)₂, -B(OH)₂, -OSi(CH₃)₃, -NCS, -PO(OCH₃)₂

	1	2	3	4	5	6
σ_M	0.50	0.38	-0.21	-0.27	-0.04	0.12
σ_n	0.42	0.48	-0.07	0.13	-0.03	-0.01

82. Для NHCOCH₃ значения σ_n^0 , σ_n , σ_n^+ , σ_n^- , σ_M равны -0.60, 0.00, 0.00, +0.03, +0.21. Какое значение какой константе соответствует?

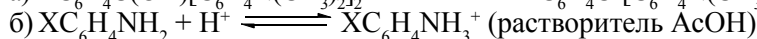
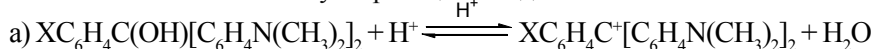
83. Ниже приведены четыре химические реакции и четыре значения реакционного параметра ρ :



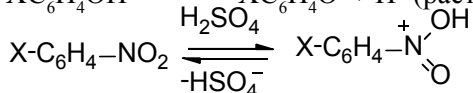
$\rho = +2.45; +0.75; -2.39; -7.29$

Какое из значений ρ какой реакции соответствует? С каким типом σ -констант лучше коррелиция в каждом случае?

84. Для приведенных ниже реакций наблюдались следующие величины ρ (в скобках указаны типы σ -констант, дающие лучшую корреляцию): -3.27 (σ), -2.00 (σ^-), -1.83 (σ^+), +2.00 (σ), +2.36 (σ^-). Какие значения соответствуют реакциям а-д?



в) $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{H}^+$ (растворитель EtOH)



г)

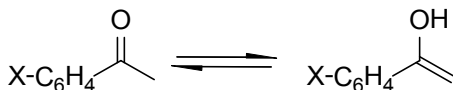
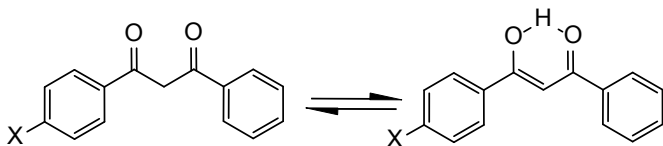
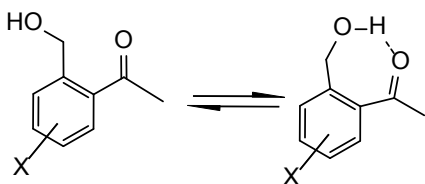
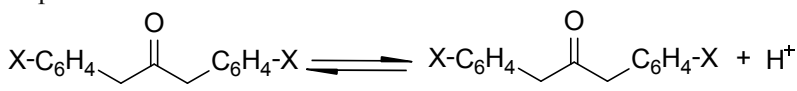
д) $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH} \rightleftharpoons \text{XC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}^+$ (растворитель EtOH)

85. Каким заместителям соответствуют σ -константы 1–6?

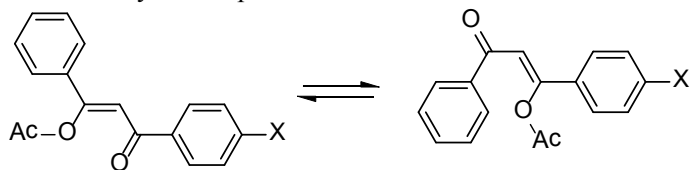
	1	2	3	4	5	6
$\sigma_m(\text{X})$	-0.14	0.07	0.48	0.60	0.70	0.75
$\sigma_p(\text{X})$	-0.22	-0.15	0.28	0.59	0.76	0.86

X = SOCHF₂, SO₂CHF₂, P(CF₃)₂, OC₂H₅, NHCOOC₂H₅, циклогексил.

86. Какими корреляционными уравнениями описываются следующие равновесия:



87. Каков знак ρ , с какими константами заместителей лучше коррелиция для следующего равновесия?

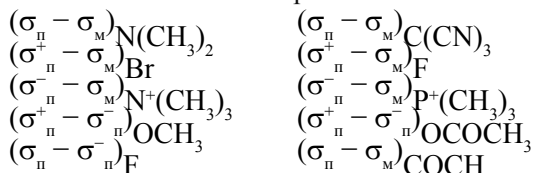


89. Каким заместителям соответствуют σ -константы 1–6?

	1	2	3	4	5	6
σ_p	1.11	0.72	0.54	0.06	-0.07	-0.83
σ_m	1.10	0.60	0.67	0.21	-0.29	-0.21

X = -N(CH₃)₂, -N(C₆H₅)₂, -ICl₂, -OCN, -SO₂CN, -NH₂CN

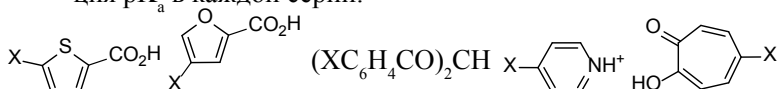
89. Поставьте знак неравенства:



90. Предложите способ измерения σ_m^+ и σ_p^- для -O⁻.

91. Расположите в порядке увеличения σ_m , σ_p , σ_p^+ , σ_p^- для -P(CH₃)₂.

92. С каким типом σ -констант заместителей X наблюдается корреляция pK_a в каждой серии:



93. С каким типом σ -констант заместителей X наиболее вероятна корреляция pK_A для CH₂=CXCOOH?

94. Степень диссоциации какой кислоты в воде будет больше: бензойной или пара-аминобензойной (при равных концентрациях, скажем 0.01 моль/л)?

pK_a бензойной кислоты = 4.2

pK_a (PhNH₃⁺) = 3.5

σ_{para} NH₂ = -0.60

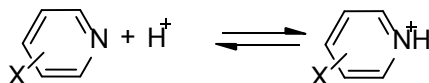
σ_{para} NH₃⁺ = 1.70

σ_{para} COOH = 0.45

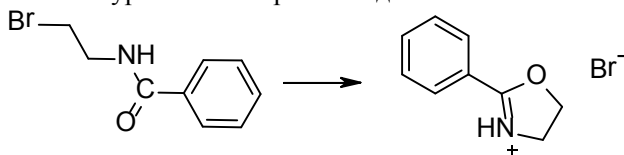
σ_{para} COO⁻ = 0

V. Влияние растворителей на реакционную способность

95. Как изменится p при переходе от CH₃OH к C₂H₅OH для следующих реакций:



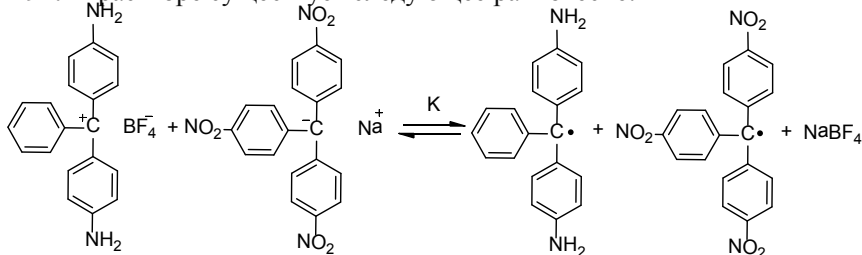
96. Зависимость скорости приведенной ниже реакции от растворителя описывается уравнением Грюнвальда-Уинштейна.



Какое значение m кажется вам наиболее правдоподобным?

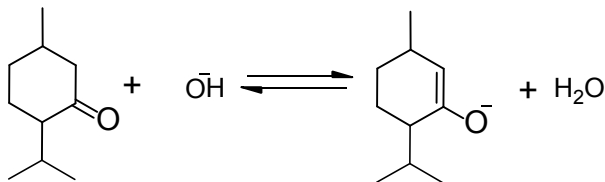
0.5 0.0 1.0 1.5 -0.5 -1.0 -1.5

97. В растворе существует следующее равновесие:

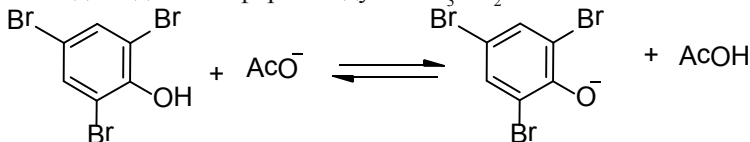


Как изменится K при переходе от ТГФ к сульфолану в качестве растворителя?

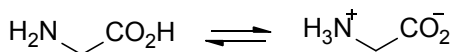
98. Для приведенного равновесия в смеси диметилсульфоксид/вода 70:30 константа равновесия равна 1. Как она изменится при переходе к чистому ДМСО? К чистой воде?



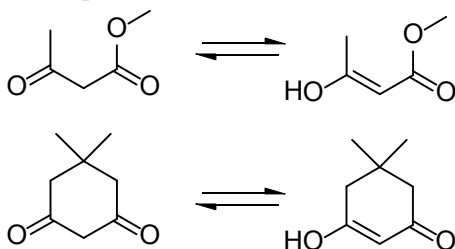
99. Как изменится константа приведенного равновесия при переходе от воды к диметилформамиду? к $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$?



100. Как изменится при переходе от H_2O к CH_3SOCH_3 положение равновесия:



101. Рассматриваются равновесия



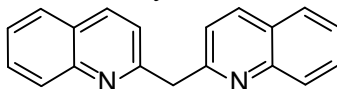
Растворитель

% енолизации $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ CH_3COCH_3 CH_3OH

А 7 81 95

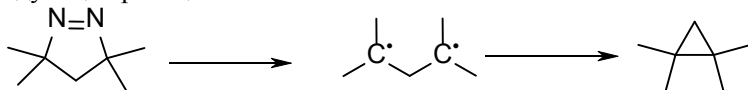
Б 28 11.5 6.5

Какому равновесию соответствует А и Б?



102. Соединение растворяют в EtOH или в C_7H_{16} . Один из этих растворов окрашен. Какой и почему?

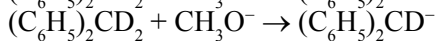
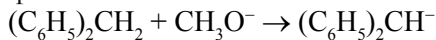
103. Как влияет изменение полярности растворителя на скорость следующей реакции:



VI. Перенос протона

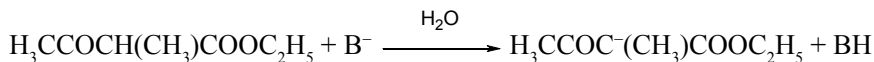
104. pK_a $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ равен 5.8. Для отрыва протона основаниями: OH^- , CH_3COO^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ наблюдались величины кинетического изотопного эффекта водорода, равные 4.6, 6.7, 7.7. Какому основанию какое значение соответствует?

105. Метилат-анион способен отрывать протон от метиленовой группы дифенилметана.



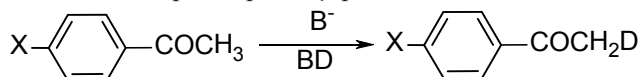
В каком растворителе $k\text{H}/k\text{D}$ больше – в метаноле или диметилсульфоксиде?

106. Для реакции отрыва протона



наблюдались следующие величины $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$: 3.9, 5.2, 5.9, 6.4 для $\text{B}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^-$, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$. Какому основанию какое значение соответствует?

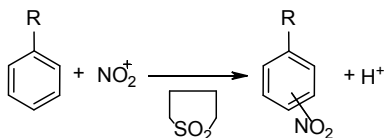
107. Расположите в порядке роста ρ реакции



для $\text{B}^- = \text{OD}^-$, OC_2H_5^- , $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2^-$.

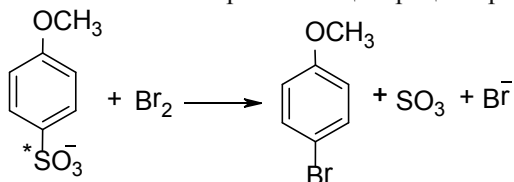
VII. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

108. При нитровании алкилбензолов в растворе сульфолана образуется смесь изомеров:



Для толуола $k(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)/k(\text{C}_6\text{H}_6) = 17$. Соотношение орто-, мета- и пара-нитротолуолов равно 62:3:35. Рассчитайте парциальные скорости нитрования и обсудите результаты.

109. При бромировании 4-метоксибензолсульфонатного аниона наблюдается зависимость КИЭ серы от концентрации бромид-ионов:

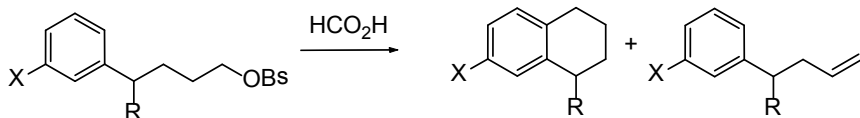


$$k^{32}/k^{34} = 1.0032 \text{ при } [\text{Br}^-] \approx 0.$$

$$k^{32}/k^{34} = 1.0143 \text{ при } [\text{Br}^-] = 6.5 \text{ M.}$$

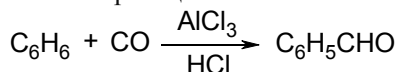
Объясните результаты эксперимента.

110. В приведенной ниже реакции наблюдается образование смеси двух продуктов:



Как зависит соотношение продуктов от природы заместителя X?

111. Предложите механизм реакции:



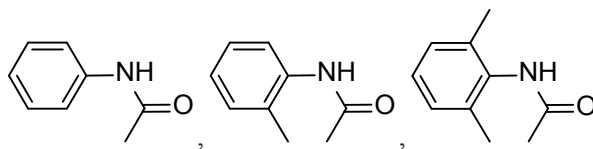
112. Ориентация в приведенных ниже реакциях различна:

а). $[\text{PhOPh}_2]^+\text{BF}_4^- + \text{NO}_2^+$

б). $[\text{PhNPh}_3]^+\text{BF}_4^- + \text{NO}_2^+$

Предскажите направление нитрования в случае а) и б). Объясните.

113. Ацетанилиды

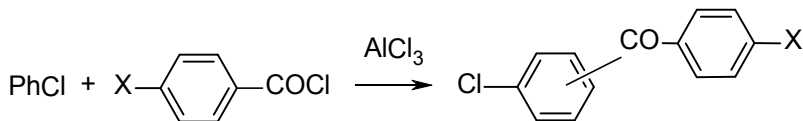


хлорируются в положение 4 с относительными скоростями 2000; 500;

1. Какому соединению какая скорость соответствует?

114. В каком случае скорость нитрования изменится больше: при переходе от $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ к $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ или от $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ к $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$?

115. Как зависит соотношение орто- и пара-изомеров от природы заместителя X в реакции:



116. Как изменится скорость нитрования и соотношение изомеров в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$?

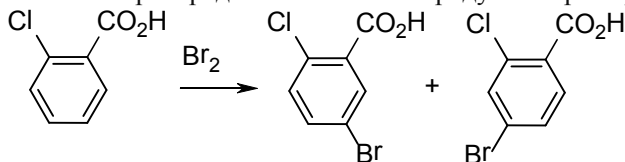
117. Для какой реакции переход от ArH = бензол к ArH = нафталин приведет к большему изменению энтальпии реакции?

1) $\text{ArH} \rightarrow \text{Ar}^- + \text{H}^+$

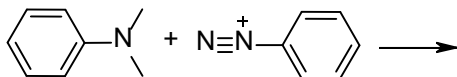
2) $\text{ArH} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{ArH}_2]^+$

118. Как зависит от pH соотношение изомерных монохлоридов, образующихся при хлорировании $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$?

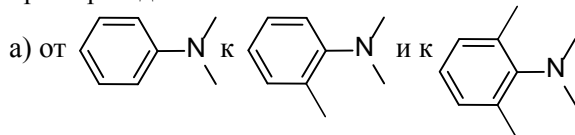
119. Как зависит от pH среды соотношение продуктов бромирования?



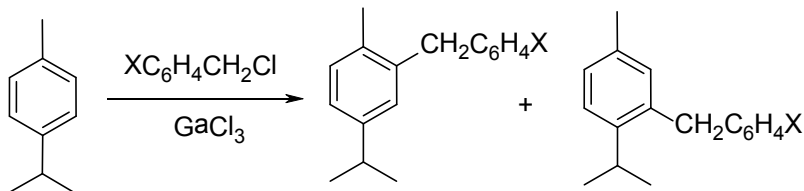
120. Как изменится скорость реакции



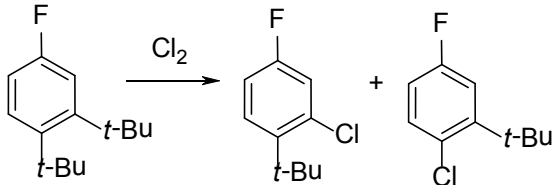
при переходе



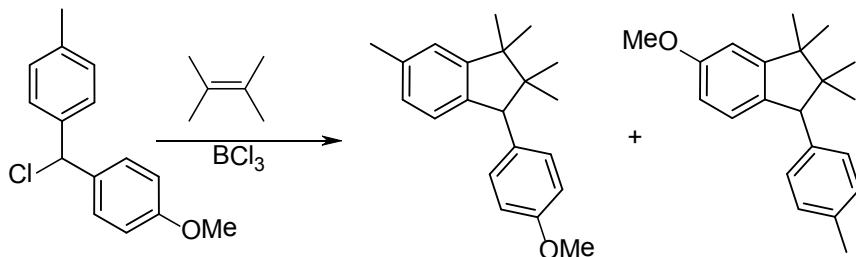
121. Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{X} = \text{H}$ к CN ?



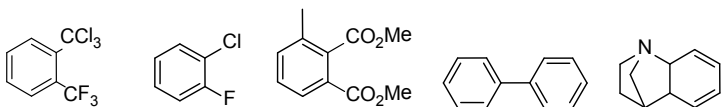
122. Какой изомер получается в большем количестве?



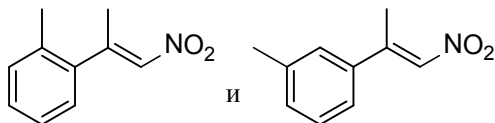
123. Какой продукт образуется в большем количестве?



124. Куда преимущественно нитруются следующие соединения:

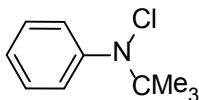


125. Сравните скорости нитрования



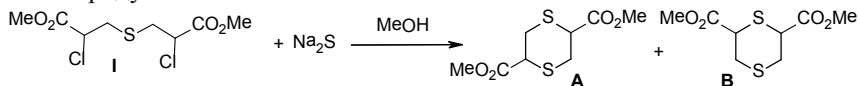
VIII. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду

126. N-Хлор-N-трет-бутиланилин



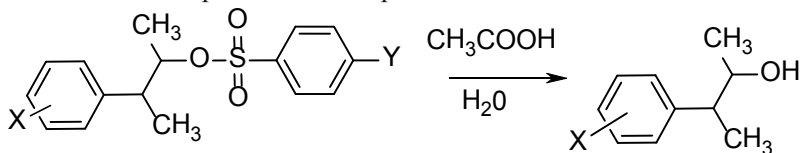
при взаимодействии с CH_3OH в присутствии Ag^+ дает два изомерных продукта состава $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$. Каково их строение? Предложите механизм реакции.

127. Приведенная ниже реакция протекает с образованием смеси двух продуктов А и В:

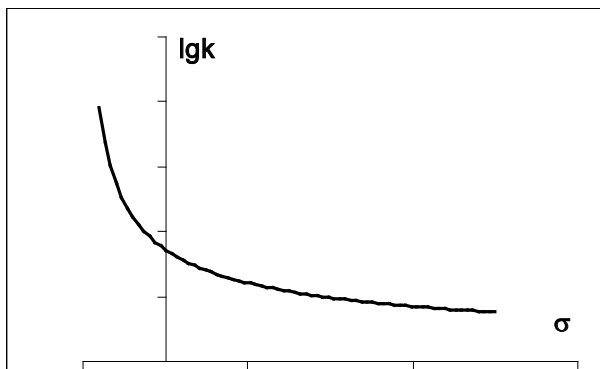


При этом скорость реакции не зависит от $[\text{Na}_2\text{S}]$. Какой из продуктов образуется в большем количестве?

128. Скорость приведенной ниже реакции была изучена для ряда заместителей X при нескольких различных заместителях Y:

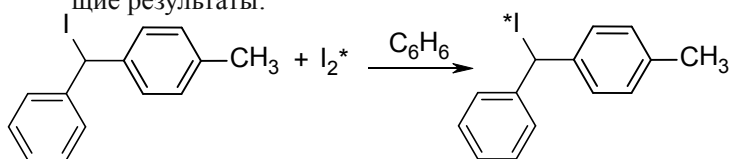


Зависимость $\lg k$ от σ_x для Y = Br имеет следующий вид:



Как она изменится при переходе от $Y = \text{Br}$ к $Y = \text{NO}_2$?

129. Кинетическое изучение приведенной ниже реакции изотопного обмена йода в фенил-(4-толил)-йодметане (RI) показало следующие результаты:

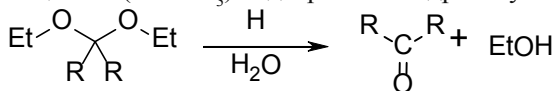


$$v = k_1[\text{RI}][\text{I}_2] + k_2[\text{RI}][\text{I}_2]^2, \quad k_1 \ll k_2$$

$$\lg(k_{2,X}/k_{2,H}) = -5.2\sigma^+ \quad (t = 0^\circ\text{C}).$$

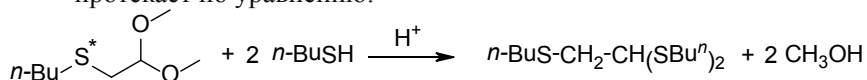
Предложите механизм реакции.

130. Ацеталь ацетона ($\text{R} = \text{CH}_3$) подвергается гидролизу в кислой среде:



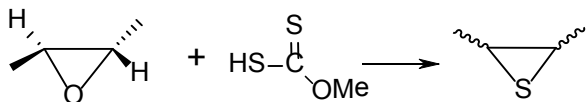
Как изменяется скорость реакции при переходе от $\text{R} = \text{CH}_3$ к $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$?

131. Взаимодействие приведенного ниже метиляля с бутилсульфидом протекает по уравнению:



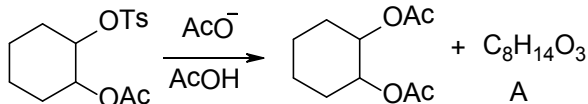
Где находится изотопная метка в конечном продукте?

132. Приведенная ниже реакция протекает с образованием преимущественно одного стереоизомера:



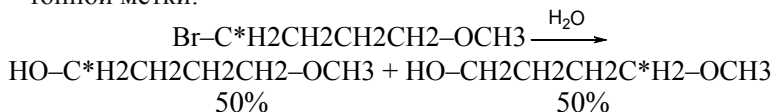
По какому механизму идет реакция? Какова стереохимия конечного продукта?

133. В уксусной кислоте протекает реакция сольволиза:



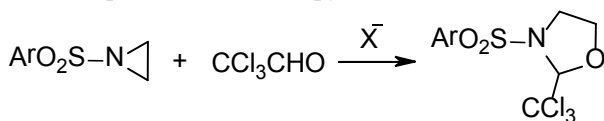
Оба стереоизомера исходного эфира превращаются в один и тот же стереоизомер продукта. Какова его стереохимия? Какой стереоизомер исходного соединения реагирует быстрее? Каково строение продукта А?

135. Приведенная ниже реакция протекает с перераспределением изотопной метки:



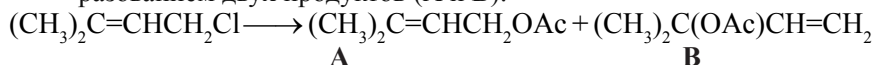
Объясните.

Приведенная ниже реакция катализируется неким анионом X⁻:



Какой продукт будет образовываться при замене CCl₃CHO на O=C=S? На RN=C=S? Какие X⁻ хорошо катализируют реакцию?

136. Реакция ацетолиза 4-хлор-2-метилбут-2-ена может протекать с образованием двух продуктов (А и В):



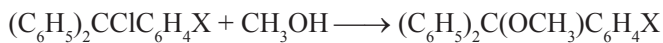
В каких условиях A/B ≈ 1? A/B >> 1?

137. Как изменится скорость реакции



при переходе от бензола к диметилформамиду в качестве растворителя, и для какого галогенида это изменение больше?

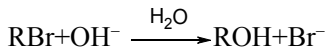
138. Как меняется скорость реакции



в ряду $\text{X} = 4\text{-F}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, \text{H}$?

Как изменяется скорость при переходе от CH_3OH к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

139. Гидролиз алкилбромидов приводит к образованию соответствующих спиртов:



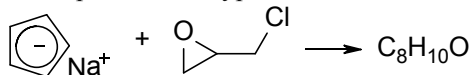
Как скажется на скорости образования спирта добавление

а) 0.1 м/л $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$

б) 0.1 м/л $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{J}^-$

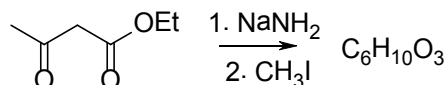
для $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ и для $\text{R} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$?

140. Взаимодействие эпихлоргидрина с избытком натриевой соли циклопентадиена протекает по уравнению:



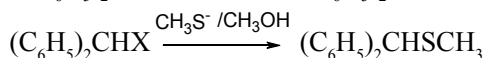
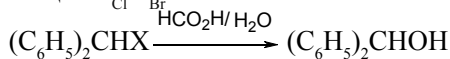
В продукте реакции есть трехчленный цикл и гидроксильная группа. Каково его строение и как он образуется?

141. В реакции

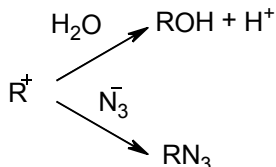
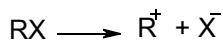


образуются различные изомерные продукты при изменении соотношения ацетоуксусный эфир/амид натрия (1:1 или 1:2). Каково их строение?

142. Для какой реакции $k_{\text{Cl}}/k_{\text{Br}}$ больше:



143. Изучается следующий процесс:

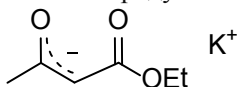


Какого изменения соотношения RN_3/ROH можно ожидать при измене-

нии структуры R, ускоряющем процесс, если $v = k[RX]$?

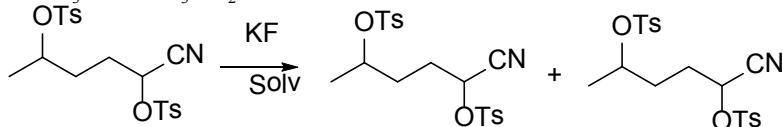
144. Как из оптически активного спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ получить бромид, имеющий ту же конфигурацию?

145. Как изменится соотношение продуктов алкилирования енолята

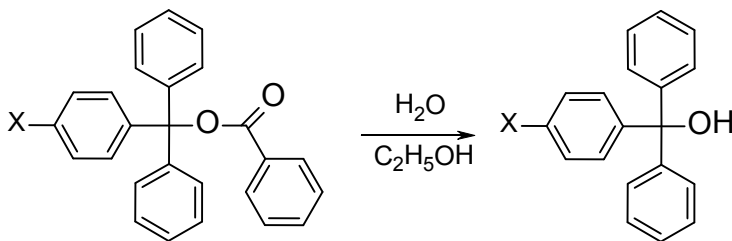


при переходе от CH_3I к $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$?

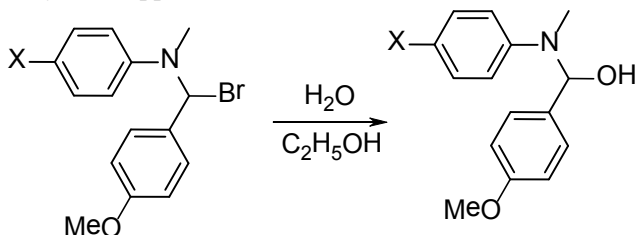
146. Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{CN}$ к $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$?



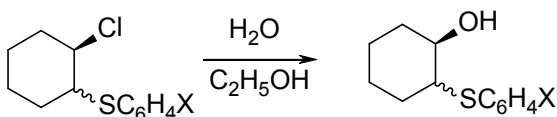
147. Как меняется скорость реакции в ряду $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$?



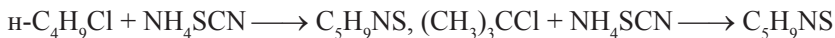
148. Каков знак ρ в приведенной ниже реакции? С каким типом σ -констант лучше корреляция?



149. Какова стереохимия продукта для цис- и транс-хлорсульфидов? Какой из них сольволизуется быстрее? Как будет меняться скорость сольволиза в ряду $\text{X} = 4\text{-CH}_3\text{O}, \text{H}, 4\text{-NO}_2$?

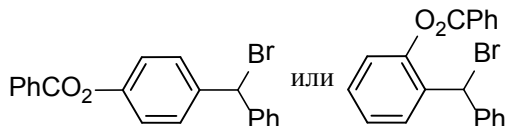


150. Какова структура основного продукта в следующих реакциях:



151. Предложите механизмы гидролиза $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CHClCH}_3$ в кислой и щелочной среде? Какие продукты будут получаться?

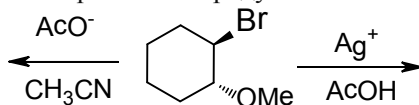
152. Какое соединение легче замещает бром при сольволизе в уксусной кислоте:



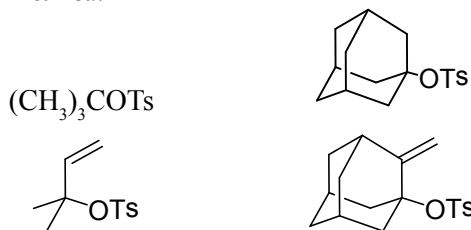
Почему?

153. При взаимодействии $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ в кислой среде образуются два изомерных соединения состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_3$. Каково их строение? Какое из них образуется в большем количестве?

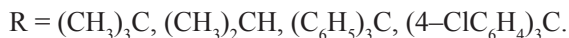
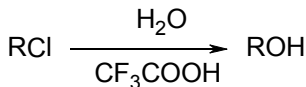
154. Различается ли стереохимия продуктов?



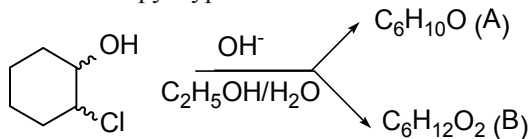
155. Расположите приведенные ниже соединения в порядке роста скорости сольволиза:



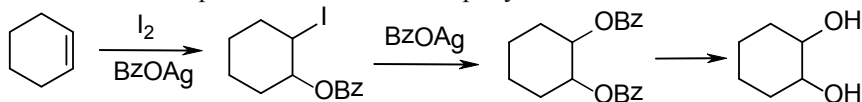
156. Расположите соединения в порядке увеличения эффекта общего иона в реакции

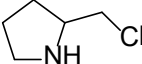
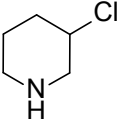


157. Расположите субстраты в порядке уменьшения влияния добавок $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$ на скорость гидролиза:
 $(C_6H_5)_3CCl$; $(C_6H_5)_2CHCl$; $(CH_3)_3CCl$
158. Субстраты RCI реагируют со смесью C_2H_5ONa/C_2H_5SNa (1:1). Как изменится соотношение продуктов при переходе от $R=n-C_4H_9$ к $R=4-CH_3OC_6H_4CH_2$?
159. Как зависит направление реакции от стереохимии исходного соединения? Какова структура А и В?



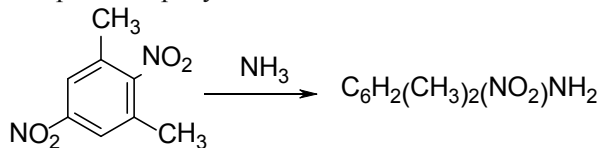
160. Какова стереохимия конечного продукта?



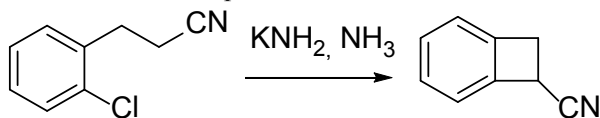
161. Соединения  и  при взаимодействии с цианид-ионом дают один и тот же продукт состава $C_6H_{10}N_2$. Каково его строение? Предложите механизм реакции.

IX. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

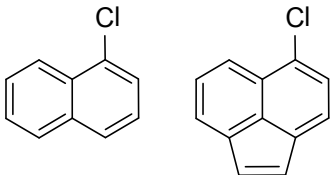
162. Каково строение продукта:



163. Предложите механизм реакции.

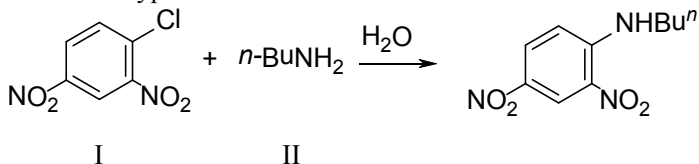


164. Одно из изображенных ниже соединений не реагирует с $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а другое дает продукт замещения. Предскажите, для какого соединения реакция идет, и объясните почему.



165. $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ реагирует с F^- или $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Для какой реакции изменение скорости больше при переходе от $\text{pH}=7$ к $\text{pH}=10$?

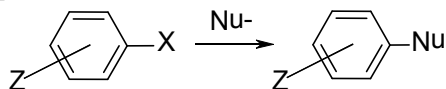
166. Скорость приведенной ниже реакции описывается следующим кинетическим уравнением:



$$v = k_1[\text{I}][\text{II}] + k_2[\text{I}][\text{II}]^2 + k_3[\text{I}][\text{II}][\text{OH}^-]$$

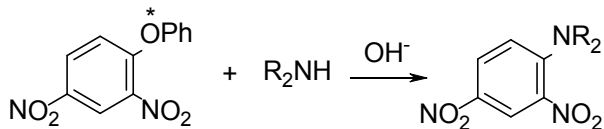
Расположите k_1 , k_2 и k_3 в порядке увеличения.

167. В реакциях $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ относительная реакционная способность субстратов обычно зависит от того, какая стадия реакции является скоростьопределяющей.

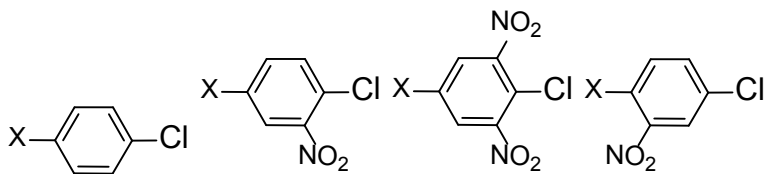


Для каких уходящих групп X относительная реакционная способность приведенных выше ароматических соединений с различными заместителями Z не будет меняться при смене скоростьопределяющей стадии? Приведите примеры.

168. Как зависит k^{16}/k^{18} от $[\text{OH}^-]$ в приведенной ниже реакции?

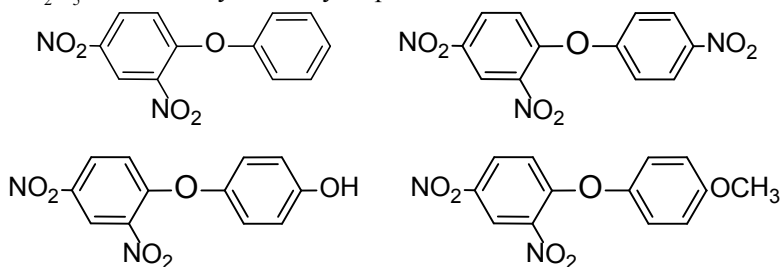


169. Ниже приведены четыре серии различных арилхлоридов, являющихся субстратами в реакции $\text{ArCl} + \text{CH}_3\text{O}^-/\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ArOCH}_3$:



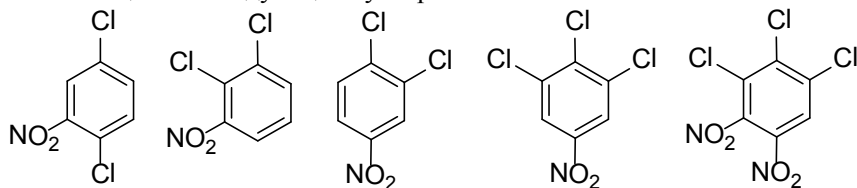
Также приведены четыре значения реакционного параметра $\rho = 3.1; 6.6; 3.9; 5.8$. Какой серии соответствует каждое значение ρ ?

170. В каком порядке изменяется скорость замещения с участием $C_2H_5O^-$ для следующих субстратов:



Как изменится скорость при переходе от C_2H_5OH (абс) к C_2H_5OH/H_2O ?

171. Какие продукты образуются при нагревании с водными растворами щелочи следующих субстратов:

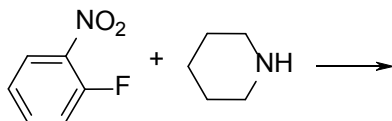


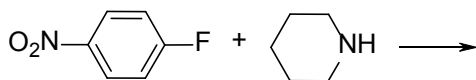
172. Каково строение А и В:



По какому механизму они образуются? Как изменится скорость процесса и соотношение А/В при переходе к $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHICF}_3$? (Учесть, что $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CF}_3$ стабилен в условиях реакции).

173. Какая из реакций более чувствительна к смене растворителя с бензола на метанол?

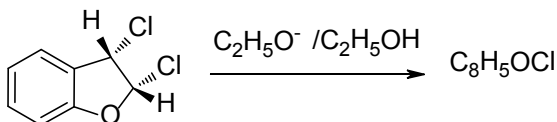




Х. Реакции отщепления

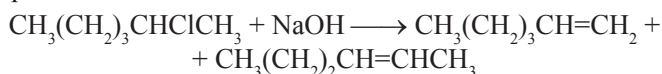
174. Скорость приведенной ниже реакции описывается следующим кинетическим уравнением:

$$v = k[\text{субстрат}][\text{EtO}^-]$$

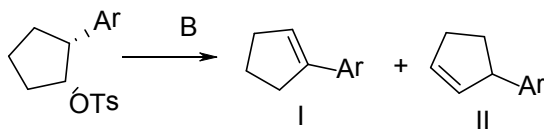


Каково строение продукта? Изменится ли его строение при проведении реакции отщепления в CH_3COOH ?

175. Как изменится соотношение продуктов приведенной ниже реакции при переходе от этанола к диметилформамиду в качестве растворителя?

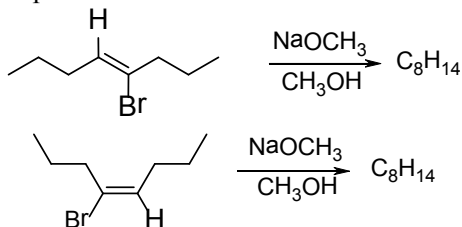


176. Для получения олефина из алкилтозилата можно применять различные основания В:



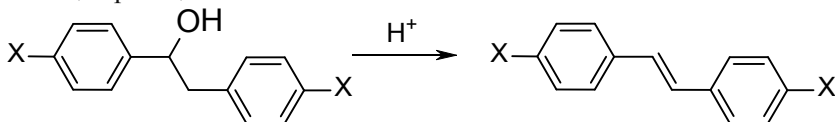
Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{B} = t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ к $\text{B} = t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}/18\text{-Краун-6}$? В каком случае $|\rho|$ будет больше (для образования I)?

177. Строение продуктов приведенной ниже реакции зависит от стереохимии субстрата:

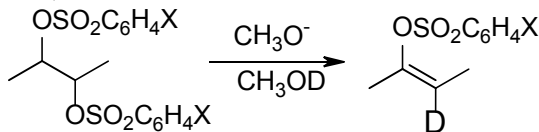


В каком случае какой продукт образуется?

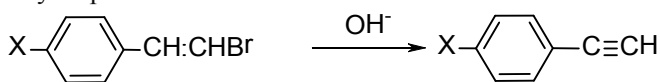
178. каким корреляционным уравнением описывается скорость следующей реакции:



179. Каким корреляционным уравнением описывается скорость следующей реакции:



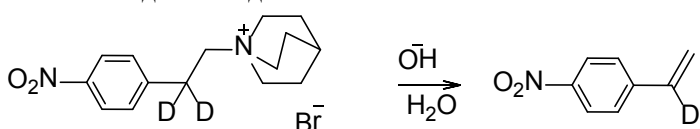
180. Скорость приведенной ниже реакции может зависеть от стереохимии субстрата:



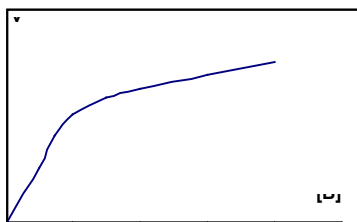
Какое значение $k_{\text{цис}}/k_{\text{транс}}$ следует ожидать для данной реакции при $\text{X} = \text{H}$ ($1, >1$ или <1)?

Как изменится $k_{\text{цис}}/k_{\text{транс}}$ при переходе от $\text{X} = \text{H}$ к $\text{X} = \text{NO}_2$?

181. Для приведенной ниже реакции наблюдается потеря изотопной метки в исходном соединении:

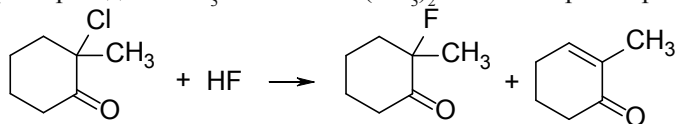


Зависимость скорости реакции от $[\text{B}^-]$ имеет следующий вид:

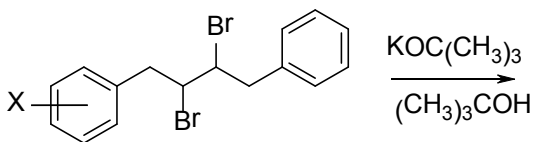


Как изменится скорость реакции при переходе от $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ к CH_3CN ? Как изменится вид кривой при переходе от $\text{X} = \text{NO}_2$ к $\text{X} = \text{Cl}$?

182. Как изменится соотношение продуктов приведенной ниже реакции при переходе от CH_3OH к $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ в качестве растворителя:

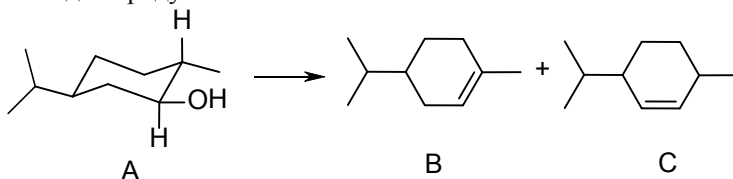


183. Какой продукт будет преимущественно образовываться в приведенной ниже реакции?



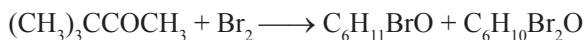
Нарисовать график зависимости k от σ_x .

184. Из приведенного ниже исходного соединения А можно синтезировать два продукта – В и С:

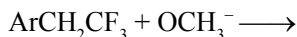
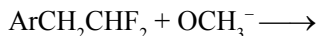
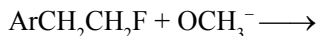


Предложите последовательность реакций, при которой с максимальным выходом образуется В, и другую, при которой с максимальным выходом образуется С.

185. Как зависит соотношение продуктов бромирования от pH (pH=5 или 9):

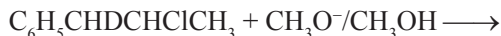


186. Ниже приведены три различных реакционных серии:

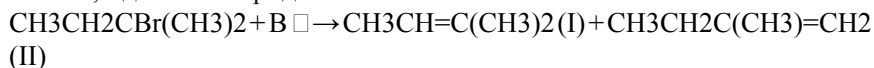


Также приведены три значения реакционного параметра $\rho = 4.04; 3.24; 3.56$. Чему равно ρ для каждой реакции?

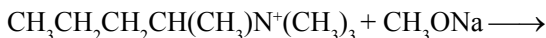
187. Для какого стереоизомера отношение транс- и цис-олефинов в приведенной ниже реакции будет больше?



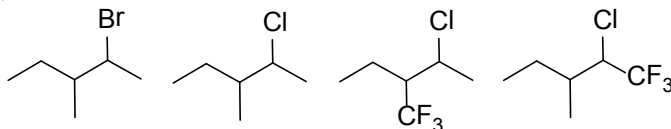
188. Как будет меняться соотношение продуктов I/II в приведенной ниже реакции для следующих В: пиридин, 2-метилпиридин, 2,6-диметилпиридин?



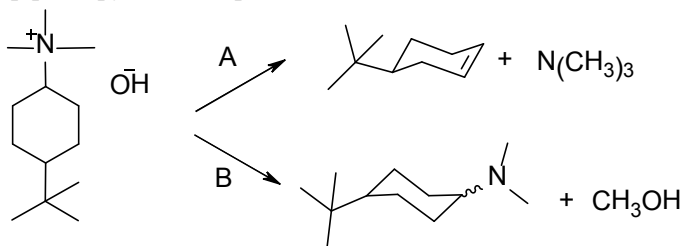
189. Как изменится скорость реакции и соотношение отщепления по Зайцеву/по Гофману при смене растворителя с ацетонитрила ($\epsilon=36.2$) на диметилсульфоксид ($\epsilon=49$)?



190. В каком порядке изменяется соотношение замещения и отщепления в реакциях с нуклеофильными реагентами для следующих соединений:

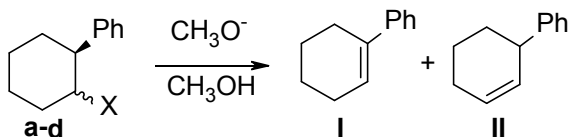


191. Для одного из стереоизомеров **I** реакция идет только по пути А, для другого преимущественно (92%) по пути В. Какой стереоизомер реагирует по направлению А?



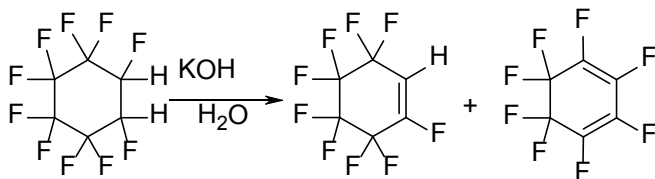
192. Для приведенной реакции при различных X (OTs, $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) и различной стереохимии исходного соединения (**a-d**) выход продуктов **I** и **II** составляет:

	a	b	c	d
I	3%	5%	10%	58%
II	74%	93%	88%	25%

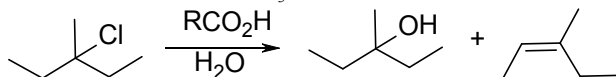


Какова структура исходного соединения в случаях a-d?

193. Как зависит соотношение продуктов от стереохимии исходного соединения?



194. Как изменится соотношение продуктов замещения и отщепления при переходе от водной CH₃COOH (1:1) к водной HCOOH (1:1)?

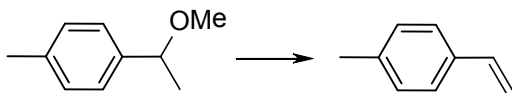


195. Как изменится соотношение продуктов при переходе от X = 4-NO₂ к X = 4-OCH₃:

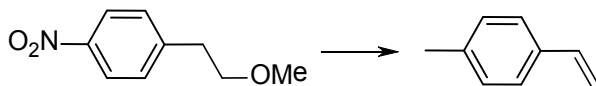


196. Какие катализаторы (кислотные или основные) следует использовать для следующих превращений?

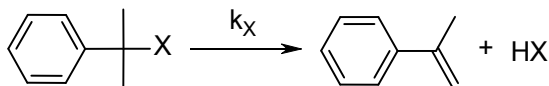
1)



2)



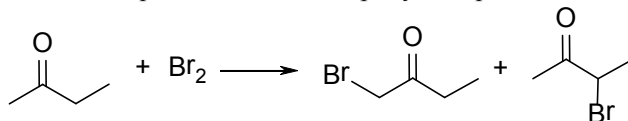
197. Реакция



проводится в следующих растворителях: CH₃COOH, HCOOH, CF₃COOH. Как будет меняться отношение констант скорости k_{Cl}/k_{Br} в этом ряду?

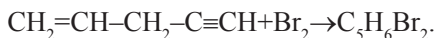
198. Сольволиз (CH₃)₃CCl и (CH₃)₃CS⁺(CH₃)₂ в 80% EtOH и в EtOH. В одном растворителе выход продукта отщепления один и тот же для обоих субстратов, в другом — сильно различается (36 и 36% в одном растворителе; 44 и 18% — в другом). В каком растворителе что происходит?

199. Как зависит от pH соотношение продуктов реакции:



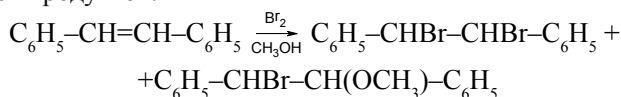
XI. Реакции электрофильного присоединения

200. В приведенной ниже реакции бромирования при эквимольном соотношении реагентов с выходом 90% образуется продукт присоединения одной молекулы брома:



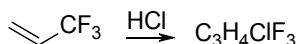
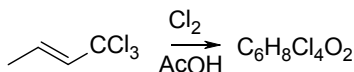
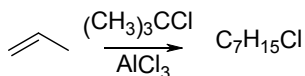
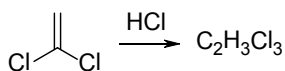
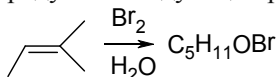
Каково строение этого продукта? Что изменится при переходе к $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH}$?

201. Бромирование стильбена бромом в метанольном растворе дает смесь продуктов:

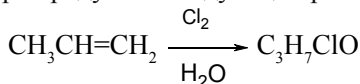


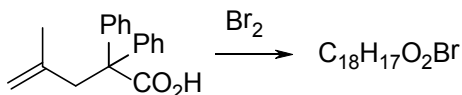
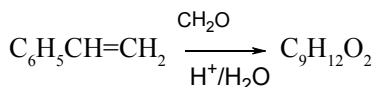
Как меняется соотношение продуктов при добавлении в систему $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$?

202. Какова структура продуктов следующих реакций?

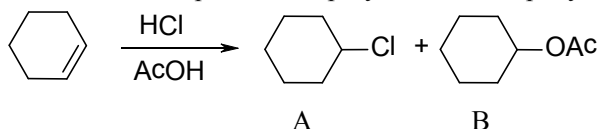


203. Какова структура продуктов следующих реакций?



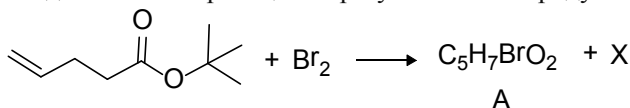


204. В приведенной ниже реакции образуется смесь продуктов:



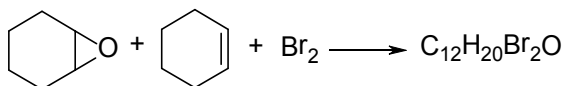
Как изменится соотношение A/B при добавлении в систему $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$?

205. В приведенной ниже реакции образуется смесь продуктов A и X:



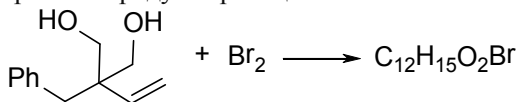
Каково строение A и X?

206. Каково строение продукта реакции?



Предложите возможный механизм его образования.

207. Каково строение продукта реакции?

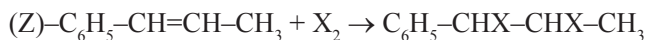


Предложите возможный механизм его образования.

208. Как изменится скорость реакции в ряду $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$?

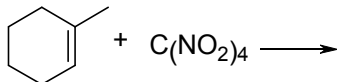


209. В каком случае больше отношение анти/син — при $\text{X} = \text{Cl}$ или при $\text{X} = \text{Br}$?

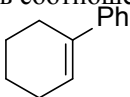


210. В реакции $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOCl}$ образуются три изомерных продукта состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrClO}$ в соотношении 10:7:1. Каково их строение и как они образуются?

211. В реакции



образуются два изомерных продукта состава $C_8H_{12}N_4O_8$. Каково их строение? Каких изменений в соотношении аналогичных продуктов следует



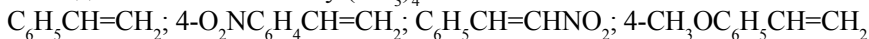
ожидать при переходе к

?

212. Для какого субстрата в реакции с Cl_2 изменение скорости больше при переходе от CCl_4 к CH_2ClCH_2Cl в качестве растворителя?

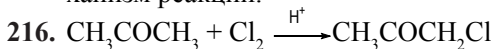


213. какого субстрата наиболее вероятно ускорение реакции с HCl при добавлении в систему $(CH_3)_4N^+Cl^-$:



214. К $C_6H_5CH=CHCH_3$ добавляют избыток Br_2 в C_2H_5COOH . Какие продукты образуются? Как изменится выход дибромида при переходе к $CH_3CHClCOOH$ в качестве растворителя?

215. При взаимодействии $CH\equiv C-CH_2-CH_2-Cl$ с CF_3COOH образуется продукт состава $C_7H_8O_2F_3Cl$, в котором атом хлора находится при двойной связи. Написать строение продукта и предложить механизм реакции.



Скорость реакции, в зависимости от концентрации хлора, описывается разными уравнениями:

$$1) v = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

$$2) v = k[CH_3COCH_3][H^+][Cl_2]$$

Какое уравнение справедливо для $[Cl_2] = 0.05$ моль/л и какое – для $[Cl_2] = 2$ моль/л?

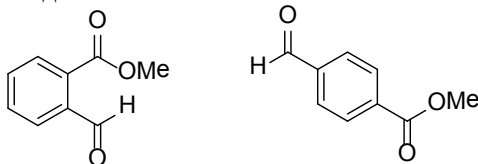
217. Для приведенных ниже реакций бромирования константы скорости подчиняются следующим закономерностям: $k_2 > k_1$, $k_3 > k_4$. Объясните.



Какая константа имеет большую величину: k_2 или k_4 ?

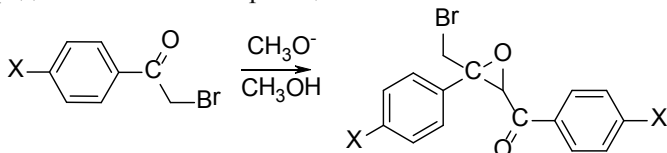
XII. Присоединение по карбонильной группе

218. Отношение констант скоростей щелочного гидролиза приведенных ниже соединений 1:10⁵



Какой из изомеров быстрее гидролизруется и почему?

219. Предложите механизм реакции:

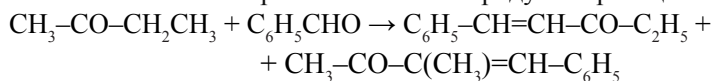


Определите знак ρ .

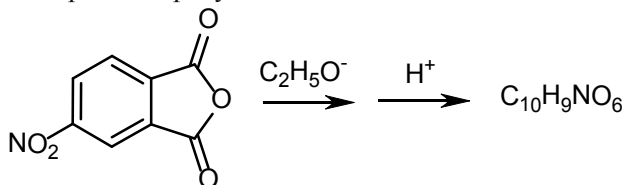
Как изменится скорость при переходе от α -бромкетона к α -хлоркетону?

Как изменится скорость при переходе от CH_3OH к $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ в качестве растворителя?

220. Как зависит от pH соотношение продуктов реакции:



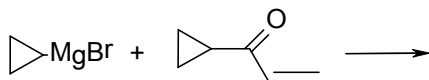
221. Каково строение продукта?



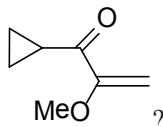
222. При неполном гидролизе $\text{CF}_3\text{COSC}_2\text{H}_5$ в H_2O^{18} в зависимости от pH изотоп O^{18} может быть обнаружен в исходном субстрате, не подвергшемся гидролизу и выделенном обратно. Предложите зависимость скорости изотопного обмена от pH.

223. Какими корреляционными уравнениями описывается скорость конденсации $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ с $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ в кислой и щелочной среде?

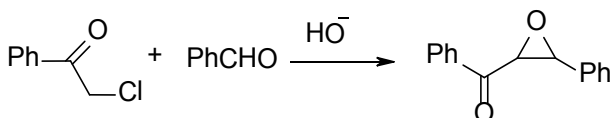
224. В реакции



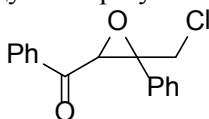
образуются два изомерных продукта состава $C_9H_{14}O$. Каково их строение? Каких изменений в направлении реакции можно ожидать при переходе к



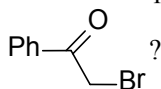
225. В реакции



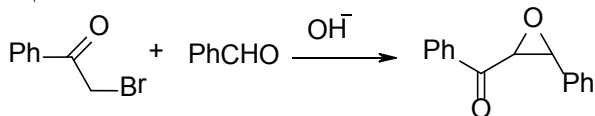
в качестве побочного продукта образуется



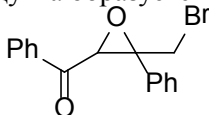
Как изменится количество аналогичного продукта при переходе к



226. В реакции



в качестве побочного продукта образуется



Как изменится его количество при переходе от $PhCHO$ к $4-BrC_6H_4CHO$?

227. В каком случае переход от $C_6H_5COOCH_3$ к $2-CH_3C_6H_4COOCH_3$ сильнее изменит скорость гидролиза— в кислой или в щелочной

среде?

228. Корреляционный график для гидролиза $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ в 99% HCOOH имеет минимум при $\text{X}=\text{CH}_3$. Как изменится этот график при переходе к $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$?

229. Расположите в порядке увеличения отношения скоростей гидролиза за $k_{\text{кисл}}/k_{\text{щел}}$ следующие эфиры:



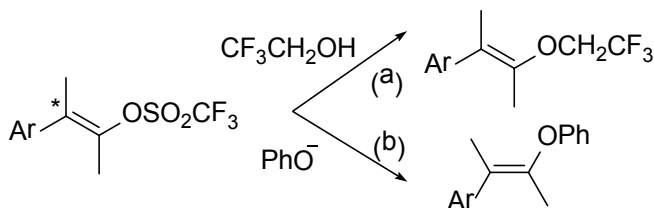
230. Реакция $(\text{CH}_3)_3\text{COSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ с $^{18}\text{OH}^-/\text{H}_2^{18}\text{O}$ описывается следующим уравнением:

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{COSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3][\text{OH}^-]$$

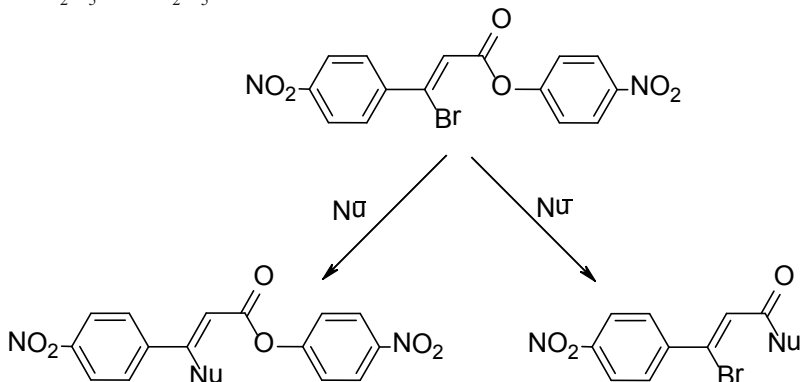
Каково распределение изотопной метки в продуктах?

XIII. Реакции винильного замещения

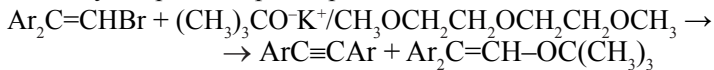
231. Как влияют заместители в Ar на скорость реакций (a) и (b)? Для какой реакции выше вероятность перераспределения изотопной метки?



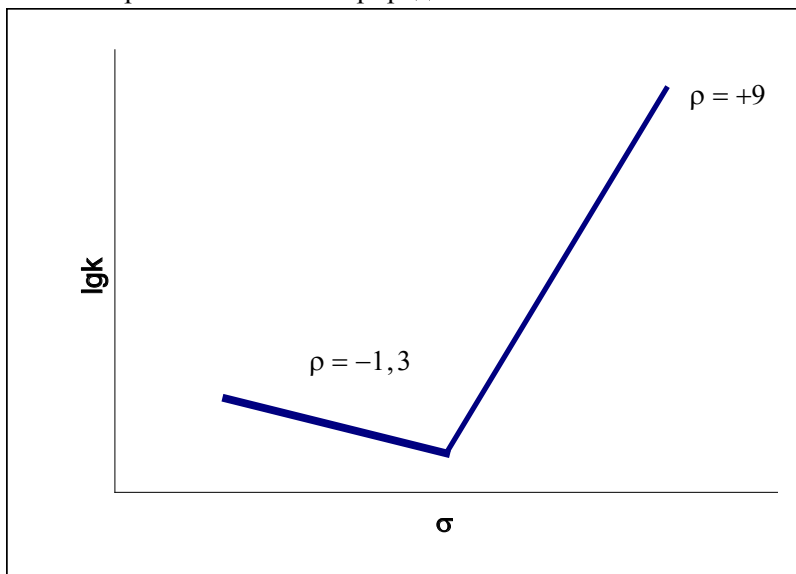
232. Как изменится соотношение продуктов при переходе от $\text{Nu}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ к $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$?



233. Суммарная скорость реакции



сложным образом зависит от природы заместителя в Ar:

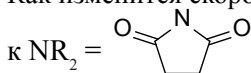


Объяснить вид корреляции. Как меняется соотношение продуктов при смене Ar?

238. По какому механизму будет идти замещение галогена в реакции:

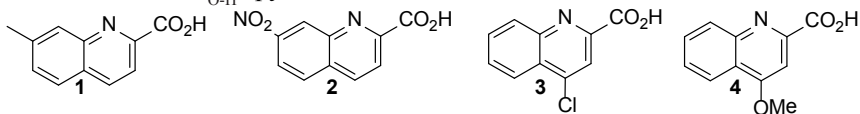


Как изменится скорость при переходе от $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$



XIV. Дополнительные задачи

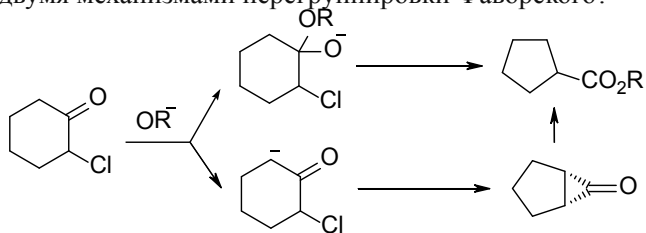
235. В ИК-спектре одного из этих соединений отсутствует полоса поглощения $\nu_{\text{O-H}}$ группы COOH :



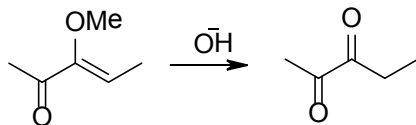
Объясните, в каком и почему?

236. Как с использованием метода меченых атомов сделать выбор меж-

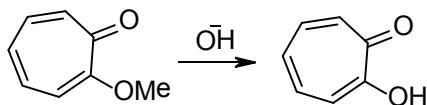
ду двумя механизмами перегруппировки Фаворского?



237. Какая реакция идет легче:



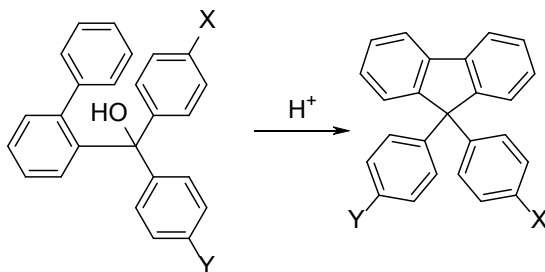
или



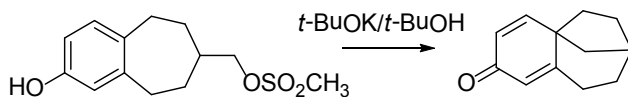
Почему в первом случае образуется дикетон, а во втором — кетоенол?

238. При гидролизе соединения $C_2H_5OCH=NC_6H_4NO_2$ образуются либо $HCOOC_2H_5$ и $O_2NC_6H_4NH_2$, либо $O_2NC_6H_4NHCH=O$ и C_2H_5OH . Как зависит направление реакции от типа катализа (общий основной или общий кислотный)?

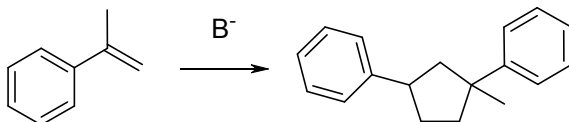
239. Для скорости приведенной ниже реакции в случае донорных заместителей X и Y наблюдается лучшая корреляция с σ^+ , значение $\rho = +2.67$. Для случая акцепторных заместителей X и Y наблюдается лучшая корреляция с σ , значение $\rho = -2.51$. Предложите механизм реакции:



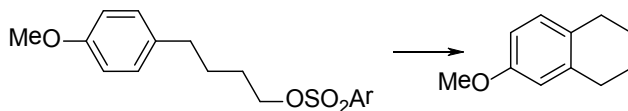
240. Предложите механизм реакции:



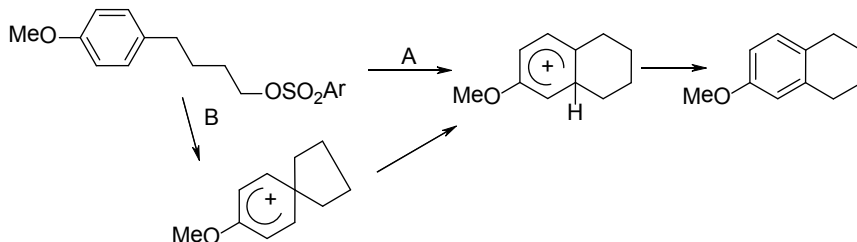
241. Предложите механизм реакции:



242. Реакция

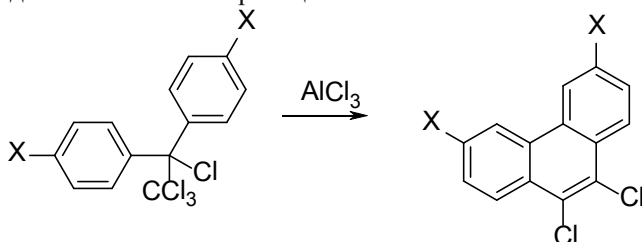


может идти по двум разным механизмам:

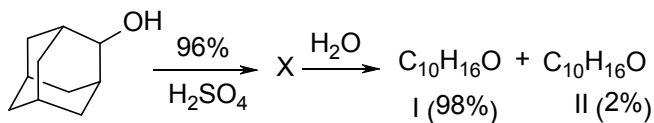


Предложите экспериментальный метод, позволяющий сделать выбор между обоими механизмами.

243. Предложите механизм реакции:

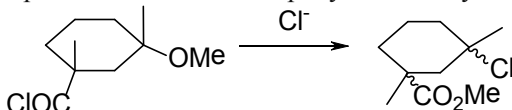


244. Приведенная ниже последовательность реакций приводит к смеси двух продуктов:

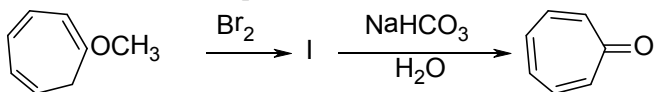


Какова структура продуктов I и II? Как они образуются?

245. Какова стереохимия конечного продукта в следующей реакции:



246. Предложите механизм реакции:



247. При введении в молекулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ трех метильных групп скорость сольволиза в водной CF_3COOH уменьшается. В какие положения вводятся метильные группы?

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ОТВЕТОВ И РЕШЕНИЙ

Раздел I. Строение органических соединений и свойства химических связей

Задача 1. Данная задача является комбинаторной и может быть решена с помощью метода ВС. Вначале рассмотрим возможные открытые структуры (в которых все атомы соединены в цепь), а затем – циклические. Среди открытых структур надо выбрать только те, в которых атомы водорода не находятся в середине цепи, ибо водород, являясь элементом первого периода, обладает только одной валентностью. Три атома второго периода могут быть соединены в цепь шестью различными способами:

1. $\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$
2. $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{N}$
3. $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$
4. $\text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$
5. $\text{H}-\text{N}-\text{O}-\text{C}$
6. $\text{H}-\text{O}-\text{N}-\text{C}$

С точки зрения правила октета незаряженные атомы C, N и O должны обладать четырьмя, тремя и двумя валентностями соответственно. Уменьшение числа валентностей на единицу должно приводить к появлению на атоме отрицательного заряда, а добавление к N или O одной валентности – к появлению на атоме положительного заряда. Учет этого приводит к исключению цепей с центральным атомом кислорода – случаи 2 и 5.

Оставшиеся четыре способа соединения атомов лежат в основе реально существующих структур:

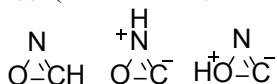


Производные структуры 1, в которых H заменен на R – окиси нитрилов; Структура 2 – циановая кислота, существует в свободном виде и в виде солей;

Производные структуры 3, в которых H заменен на R – изоцианаты; Структура 4 – гремучая кислота, существует в виде солей.

Теперь рассмотрим возможные циклические структуры. Очевидно, что атомы водорода не могут включаться в цикл. Следовательно, с точки зрения правила октета теоретически может существовать три циклические

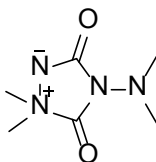
структуры, представляющие собой трехчленные циклы, отличающиеся положением атома водорода (т. е. являющиеся таутомерами):



Производные с такими структурами на практике неизвестны (все они антиароматичны).

Задача 2.

Ответ:



Литература:

Wadsworth, William S., Jr. Synthetic applications of phosphoryl-stabilized anions.

Organic Reactions (Hoboken, NJ, United States), 25; 1977. DOI: 10.1002/0471264180.or025.02

Задача 3.

Ответ:



Литература:

Yu. B. Zverev et al. *Vysokochistye Veshchestva*, 1988, (6), 141–3.

Задача 4.

Ответ:

Длина связи C–F в CH₃F = 0.139 нм, в CH₂F₂ = 0.136 нм, в CF₄ = 0.132 нм. Причиной ее уменьшения является увеличение доли s-орбитали у атома углерода в связи C–F, обусловленное возрастанием его электроотрицательности по отношению к атому фтора в этом ряду.

Литература:

А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. Теоретические основы органиче-

ской химии. Л.: «Химия», 1991. Стр. 29.

Задача 5.

Ответ:

$T_{\text{кип}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}) = 198\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 181\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 184\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 185\text{ }^\circ\text{C}$.

Литература:

Свойства органических соединений / Под ред. А. А. Потехина. Л.: «Химия», 1984.

Задача 6.

Ответ:

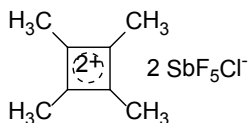
$T_{\text{кип}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}) = 38\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(\text{CH}_2=\text{CHBr}) = 16\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}}(\text{CH}\equiv\text{CBr}) = 5\text{ }^\circ\text{C}$.

Литература:

Свойства органических соединений / Под ред. А. А. Потехина. Л.: «Химия», 1984.

Задача 7.

Ответ:

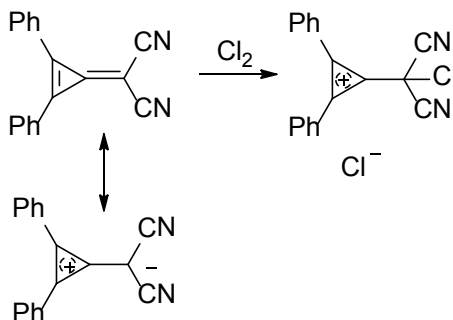


Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98, 6290–6304.

Задача 8.

Ответ:



Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1964**, 86, 3587; *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3941–4.

Задача 9.**Ответ:**

Численные значения углеродных химсдвигов (в м.д.) приведенных частиц (в той же последовательности): 108.5, 102, 155, 175, 128.5, 207.2.

Задача 10.**Ответ:**

Значения длин волн (в той же последовательности): 185 нм, 227 нм, 165 нм.

Задача 11.**Ответ:**

Значения колебательных частот (в той же последовательности): 1850 см⁻¹, 1780 см⁻¹, 1745 см⁻¹.

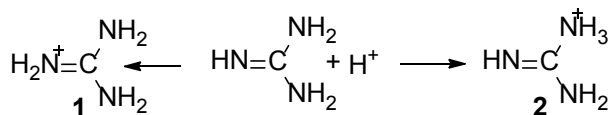
Литература:

P.S. Kalsi. “Spectroscopy of Organic Compounds”, 6th edition, New Age International, 2007.

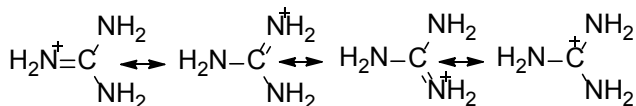
Раздел 2. Эффекты заместителей, кислотно-основные взаимодействия

Задача 36.**Ответ:**

Присоединение протона к гуанидину может происходить двумя способами с образованием двух различных катионов (1 и 2):



Катион 1 существенно стабильнее катиона 2 за счет резонансной стабилизации (для него можно привести четыре резонансные структуры, из которых три являются эквивалентными:



Для катиона 2 такая стабилизация невозможна. Следовательно, гуанидин будет протонироваться по иминному атому азота.

Раздел 3. Водородная связь

Задача 71.

Ответ:

Если не принимать во внимание возможности образования внутримолекулярной водородной связи, то введение электроотрицательной ацетильной группы в ароматическое ядро фенола должно приводить к увеличению его кислотности. Такой эффект действительно наблюдается для *мета*- и *пара*-гидроксиацетофенонов: для PhOH $\text{pK}_a=10.02$, для *мета*-AcC₆H₄OH $\text{pK}_a=9.25$, для *пара*-AcC₆H₄OH $\text{pK}_a=9.19$. В случае же *орто*-гидроксиацетофенона образование внутримолекулярной водородной связи приводит к понижению кислотности молекулы даже по сравнению с незамещенным фенолом: для *орто*-AcC₆H₄OH $\text{pK}_a=10.26$.

Задача 72.

Ответ:

- (FHF)[−] – центрально-симметричный анион с максимальным значением протонного химического сдвига в серии. В комплексе (FHFHF)[−] протонный химический сдвиг меньше, протоны смещены от центра в сторону терминальных атомов фтора. Наконец, в кластере F(HF)₃[−] протонный химический сдвиг минимальный в серии, т.к. протонноакцепторная способность центрального F делится на три донора (т.е. образование 3-ей водородной связи ослабляет 2 предыдущие).
- Экспериментальные значения химических сдвигов воды: 2.84 м.д. в дейтероацетоне и 0.4 м.д. в дейтеробензоле.

Раздел 4. Корреляционные уравнения

Задача 79.

Ответ:

Чтобы установить однозначное соответствие между двумя множествами, необходимо учесть для каждого заместителя следующие параметры: Индуктивный эффект (сильный или слабый, донорный или акцепторный) Резонансный эффект (есть или нет, донорный или акцепторный)

Сравнительная сила индуктивного и резонансного эффектов

Эти параметры надо сопоставить с σ_m , (σ_p - σ_m) и σ_p – константами соответственно. В данной задаче мы имеем только один заместитель, способный проявлять индуктивный донорный эффект. Это $-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$. Ему будет соответствовать набор σ -констант под номером 6 – единственный набор, в котором σ_m -константа <0 . Далее следует отметить два заместителя, не способных проявлять резонансный эффект: $-\text{CBr}_3$ и $-\text{C}(\text{CN})_3$. Им будут соответствовать наборы σ -констант 4 и 5 – именно для этих наборов ($\sigma_p - \sigma_m$) = 0. Чтобы сделать окончательный выбор, надо сравнить силу индуктивных эффектов этих двух заместителей. Оба они должны проявлять акцепторный эффект, но акцепторная способность атома брома существенно ниже акцепторной способности цианогруппы. Значит, $-\text{CBr}_3$ будет более слабым акцептором, чем $-\text{C}(\text{CN})_3$. Следовательно, набор σ -констант под номером 4 соответствует заместителю $-\text{C}(\text{CN})_3$, а под номером 5 – заместителю $-\text{CBr}_3$.

Из трех оставшихся заместителей только один ($-\text{N}=\text{CCl}_2$) способен проявлять резонансный донорный эффект. Ему будет соответствовать набор σ -констант под номером 3 – единственный набор, в котором ($\sigma_p - \sigma_m$) <0 . Оба оставшиеся заместителя ($-\text{SF}_5$ и $-\text{BF}_2$) являются акцепторами как по индуктивному, так и по резонансному эффектам. Разница между ними заключается в сравнительной силе этих эффектов. Индуктивный акцепторный эффект группы $-\text{SF}_5$ существенно превышает индуктивный акцепторный эффект группы $-\text{BF}_2$. Резонансный же эффект атома второго периода (бор) всегда будет превосходить резонансный эффект атома третьего периода (сера) за счет лучшего перекрывания орбиталей сходного размера. Таким образом, набор σ -констант под номером 1 соответствует заместителю $-\text{BF}_2$, а под номером 2 – заместителю $-\text{SF}_5$.

Раздел 5. Влияние растворителей на реакционную способность

Задача 95.

Ответ:

При переходе от метанола к этанолу мы уменьшаем полярность раство-

рителя, что приводит к уменьшению степени диссоциации нейтральных молекул (например, замещенных бензойных кислот) на ионы. Т.о., по сравнению с метанолом этанол является для первой реакции дифференцирующим растворителем, и ρ в этаноле станет больше (то есть более положительным).

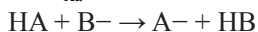
Во втором же случае переход от метанола к этанолу будет облегчать реакцию, так как более полярный метанол лучше сольватирует жесткий катион (исходное состояние), нежели мягкий катион (конечное состояние). Число же заряженных частиц в результате второй реакции не изменяется. Облегчение реакции при переходе от метанола к этанолу приведет к уменьшению чувствительности к заместителю, т.е. модуля ρ . Сам же реакционный параметр ρ будет возрастать (становиться менее отрицательным).

Раздел 6. Перенос протона

Задача 104.

Ответ:

Кинетический изотопный эффект (КИЭ) будет максимальным в случае полностью симметричного переходного состояния с равными степенями разрыва старой и образования новой связи. Положение же переходного состояния на координате реакции для реакции переноса протона определяется соотношением p_{Ka} реагента НА и продукта НВ:



Переходное состояние будет тем сильнее отличаться от симметричного (а КИЭ – от максимального), чем сильнее отличаются p_{Ka} (при этом знак различия не имеет значения). Для приведенных в задаче оснований p_{Ka} сопряженных кислот имеют следующие значения: для H_2O $p_{Ka} = 16$, для $AcOH$ $p_{Ka} = 4.8$, для $PhOH$ $p_{Ka} = 10$. Следовательно, максимальное значение КИЭ 7.7 характерно для отрыва протона ацетат-ионом ($\Delta p_{Ka} = 1$), далее идет фенолят (КИЭ = 6.7, $\Delta p_{Ka} = 4$), а наименьшее значение КИЭ = 4.6 наблюдается для гидроксид-иона ($\Delta p_{Ka} = 10$).

Раздел 7. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

Задача 108.

Ответ:

Парциальная скорость нитрования толуола в орто-положение показывает, насколько одно орто-положение в толуоле более реакционноспособно в реакции нитрования, чем одно положение бензола.

Парциальную скорость нитрования в орто-положение находим по формуле:

$$o_f = \frac{C_o \cdot 6 \cdot k_{\text{отн}}}{2 \cdot 100},$$

где C_o – содержание орто-производного в %, $k_{\text{отн}}$ – суммарная относительная скорость нитрования ($k(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)/k(\text{C}_6\text{H}_6)$)

$$o_f = \frac{62 \cdot 6 \cdot 17}{2 \cdot 100} = 31.62$$

Аналогично рассчитываем парциальные скорости нитрования толуола в мета- и пара-положения:

$$m_f = \frac{C_m \cdot 6 \cdot k_{\text{отн}}}{2 \cdot 100} = \frac{3 \cdot 6 \cdot 17}{2 \cdot 100} = 1.53$$

$$p_f = \frac{C_p \cdot 6 \cdot k_{\text{отн}}}{100} = \frac{35 \cdot 6 \cdot 17}{100} = 35.70$$

Как видно из полученных значений парциальных скоростей нитрования, каждое из трех положений в толуоле более реакционноспособно, чем одно положение в молекуле бензола, однако орто- и пара-положения значительно более активны в реакции нитрования. пара-Положение более реакционноспособно, чем орто-, из-за стерического эффекта.

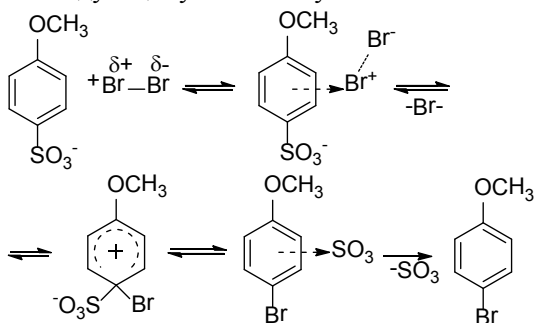
Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1962**, 84, 3687.

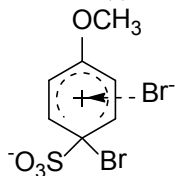
Задача 109.

Ответ:

Реакция идет по следующему механизму:



При малой концентрации Br^- скоростьопределяющей стадией является стадия образования σ -комплекса. При высокой концентрации Br^- σ -комплекс стабилизируется за счет взаимодействия с анионом брома:



В результате, стадия распада σ -комплекса замедляется и становится скоростьюопределяющей, поэтому мы наблюдаем кинетический изотопный эффект на атоме серы $k_{32}/k_{34} = 1.0143$.

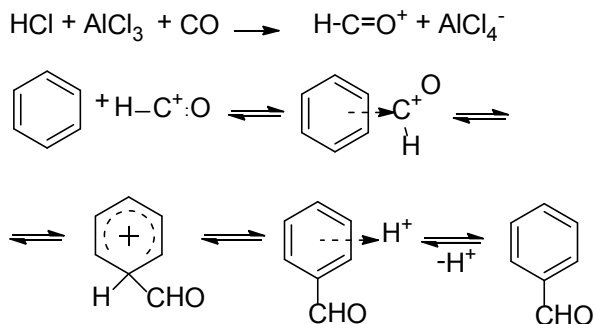
Задача 110.

Ответ:

При введении заместителя X, способного проявлять донорный эффект в пара-положении будет увеличиваться доля продукта циклизации, так как введение донорных заместителей приводит к увеличению скорости электрофильного замещения в ароматическом кольце. Если X – акцепторный заместитель, то увеличивается доля алкена.

Задача 111.

Ответ:



Литература:

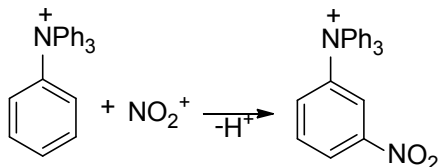
Gattermann L., Koch J. A. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1897, 30, 1622.

Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2006. стр. 97.

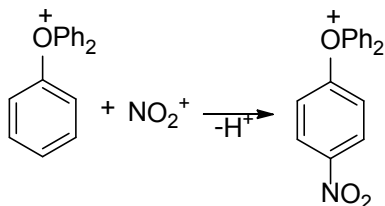
Задача 112.

Ответ:

$-\text{NPh}_3^+$ проявляет $-I$ -эффект, эффект сопряжения отсутствует, поэтому замещение пойдет в мета-положение:



Заместитель $-\text{OPh}_2^+$, также как и $-\text{NPh}_3^+$, проявляет $-I$ -эффект, однако в отличие от $-\text{NPh}_3^+$ атом кислорода в $-\text{OPh}_2^+$ имеет неподеленную пару электронов, поэтому $-\text{OPh}_2^+$ проявляет $+C$ -эффект. В случае $[\text{PhOPh}_2]^+\text{BF}_4^-$ следует ожидать атаки нитроний-катионом по орто- и пара-положениям бензольного кольца, однако орто-положения стерически малодоступны, поэтому основным продуктом будет продукт замещения в пара-положение кольца.



Литература:

Nesmeyanov, A. N.; Tolstaya, T. P.; Isaeva, L. S.; Grib, A. V. Nitration of triphenyloxonium and diphenylhalonium cations. Doklady Akademii Nauk SSSR. 1960, 133, 602–5.

Задача 113.

Ответ:

2000 – ацетаниlid; 500 – N-((2-метил)фенил)ацетамид; 1 – N-((2,6-диметилфенил)ацетамид

Литература:

Williams, Gwyn. Chlorination of anilides. VI. Rates of N-chlorination of acetanilides and acetobenzylamines and the effects of substituents upon side-chain reactivity. J. Chem. Soc. 1930, 37–46.

Задача 114.

Ответ:

При переходе от $C_6H_5NO_2$ к $o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$ скорость нитрования увеличится больше, чем при переходе от C_6H_5CN к $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$.

Метильная группа обладает +F-эффектом и эффектом сверхсопряжения, поэтому введение метильной группы приводит к увеличению скорости электрофильного замещения как при переходе от $C_6H_5NO_2$ к $o\text{-}CH_3C_6H_4NO_2$, так и при переходе от C_6H_5CN к $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$.

Наличие метильной группы в орто-положении по отношению к нитро-группе в 2-нитротолуоле приводит к тому, что нитро-группа выводится из плоскости бензольного кольца и нарушается сопряжение нитро-группы с кольцом. Таким образом, если в нитробензоле нитро-группа обладает –F и –C-эффектами, вследствие чего кольцо дезактивируется по отношению к реакциям электрофильного замещения, то в 2-нитротолуоле дезактивирующее влияние нитро-группы будет меньше из-за нарушения сопряжения нитро-группы с бензольным кольцом.

Циано-группа имеет линейное строение, поэтому введение метильной группы в орто-положение по отношению к циано-группе не приводит к потере сопряжения между циано-группой и бензольным кольцом, поэтому в C_6H_5CN и $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$ циано-группа проявляет –F и –C-эффект, что приводит к дезактивации бензольного кольца как для C_6H_5CN , так и для $o\text{-}CH_3C_6H_4CN$.

Задача 115.

Ответ:

При ацилировании ароматических соединений региоселективность реакции определяется сравнительной легкостью атаки комплекса ацилхлорида с хлористым алюминием по различным положениям ароматического субстрата. В случае ацилирования хлорбензола преобладать будет продукт пара-замещения (как по электронным, так и по стерическим причинам). Это преобладание будет тем больше, чем менее активный реагент будет использоваться в реакции. Введение в ядро бензоилхлорида электроноакцепторных заместителей X, приводящее к увеличению электрофильности карбонильной группы, должно увеличивать скорость реакции бензоилирования, а значит, уменьшать отношение пара-/орто-изомеров в продукте реакции. Введение электронодонорных заместителей X должно вызывать обратный эффект.

Задача 116.

Ответ:

Хлор обладает –I-эффектом, поэтому при переходе от толуола к трихлорметилбензолу скорость нитрования падает, а доля м-изомера возрастает. Кроме того, увеличение объема заместителя при замене H на Cl приводит к снижению соотношения о-/п-. Соотношение изомеров меняется следующим образом:

	орто-	пара-	мета-
$C_6H_5CH_3$	58.5	37.1	4.4
$C_6H_5CH_2Cl$	32.0	52.5	15.5
$C_6H_5CHCl_2$	23.3	42.4	33.8
$C_6H_5CCl_3$	6.8	28.7	64.5

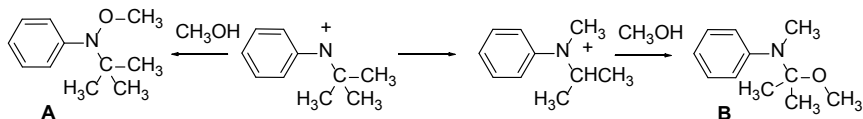
Литература:

Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968, стр. 359.

Раздел 8. Реакции нуклеофильного замещения в алифатическом ряду

Задача 126.**Ответ:**

N-Хлор-N-трет-бутиланилин (как и алкилгалогениды) при растворении в метаноле в присутствии Ag^+ диссоциирует на органический катион и анион хлора, тут же необратимо реагирующий с катионом серебра. Получившийся катион может либо взаимодействовать с имеющимся в системе нуклеофилом – метанолом, либо подвергаться перегруппировке с образованием третичного карбокатиона, далее также взаимодействующего с метанолом. Таким образом в системе образуется смесь продуктов А и В:

**Задача 127.****Ответ:**

При взаимодействии I и Na₂S в абсолютном MeOH образуется смесь А и В в соотношении 2:3 (суммарный выход 50–65 %).

Литература:

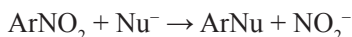
Gundermann, K. D.; Burba, C. 1,4-Dithiane-2,5- and -2,6-dicarboxylic acids. *Angew. Chem.* 1961, 73, 67.

Раздел 9. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

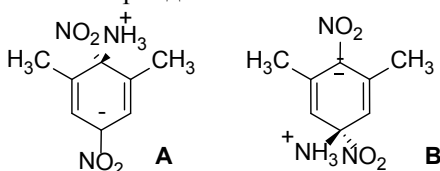
Задача 162.

Ответ:

В случае взаимодействия ароматических полинитропроизводных с нуклеофилами одна из нитрогрупп может выступать в роли уходящей группы (нуклеофуга) в виде аниона:



Остальные нитрогруппы, имеющиеся в субстрате, выступают в роли активирующих заместителей. Именно такой реакции подвергается в данном случае динитроксил. Необходимо лишь определить, какая из нитрогрупп будет подвергаться нуклеофильной атаке. Сравним устойчивость двух возможных интермедиатов А и В:



В интермедиате В нитрогруппа, являющаяся заместителем, вывернута из плоскости сопряжения с кольцом и не может проявлять резонансный акцепторный эффект. Поэтому интермедиат А значительно стабильнее интермедиата В. Этот фактор и определяет структуру продукта реакции – 2,6-диметил-4-нитроанилина.

Литература:

K. Ibbotson, J. Kenner. Influence of nitro groups on the reactivity of substituents in the benzene nucleus. VII. Reactions of 2,5- and 4,5-dinitro-m-xylenes. *J. Chem. Soc., Transactions.* **1923**, 123, 1260–8.

Задача 163.

Ответ:

Реакция протекает через образование карбаниона $\text{ArCH}_2\text{CH}-(\text{CN})$, который стабилизирован соседней нитрильной группой.

Литература:

Skorcz, J. A.; Kaminski, F. E. 1-Cyanobenzocyclobutene. *Organic Syntheses* (1968), 48.

Arseniyadis, Simeon; Kyler, Keith S.; Watt, David S. Addition and substitution reactions of nitrile-stabilized carbanions. *Organic Reactions* (Hoboken, NJ, United States) (1984), 31.

Задача 164.

Ответ:

Для второго соединения реакция идет, так как промежуточно образующийся комплекс Мейзенгеймера дополнительно стабилизирован образованием ароматического инденильного аниона.

Литература:

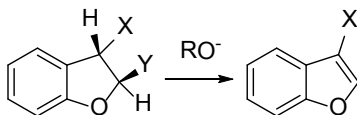
Perkins, Michael J. Nucleophilic displacement of chlorine from 5-chloroacenaphthylene. *J. Chem. Soc. D: Chemical Communications*. 1971, (5), 231.

Раздел 10. Реакции отщепления

Задача 174.

Ответ:

Данное кинетическое уравнение может свидетельствовать о E1cB или E2 механизме. В обоих случаях реакция протекает с атакой основания на более кислый протон в положении 3, при этом образуется следующий продукт:



При проведении реакции в AcOH механизм отщепления сменится на E1 , что приведет к образованию более стабильного бензильного катиона и, следовательно, к получению 2-хлорбензофурана.

Литература:

J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6114–6120.

Задача 175.

Ответ:

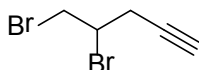
Переход от этанола к диметилформамиду в качестве растворителя приводит к ухудшению сольватации гидроксид-аниона. Анион, лишенный сольватной оболочки, станет более реакционноспособным. Иными словами, в данном случае смена растворителя по своему действию будет эквивалентна увеличению силы основания. А увеличение силы основания приводит к увеличению карбанионности переходного состояния и уменьшению степени двоевязанности, то есть к увеличению вклада отщепления по Гофману.

Раздел 11. Реакции электрофильного присоединения

Задача 200.

Ответ:

Образуется следующее соединение:



При переходе к субстрату с более длинной алкильной цепью следует ожидать внутримолекулярного взаимодействия промежуточно образующегося карбкатионного центра с тройной связью с образованием продукта циклизации.

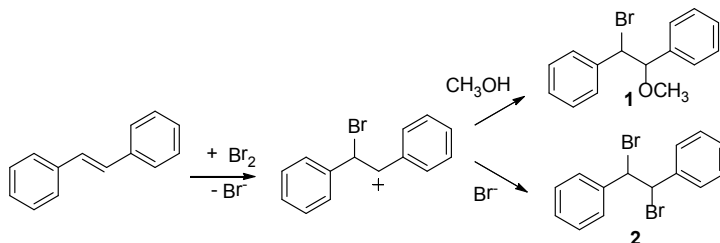
Литература:

Prevost et al. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1951, p. 714, 722.

Задача 201.

Ответ:

Смесь продуктов образуется за счет двухстадийного процесса бромирования со скоростью определяющей второй стадией:



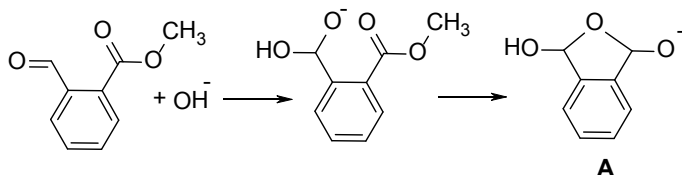
Введение в систему дополнительного источника бромид-иона приведет к возрастанию доли дибромидов 2 по отношению к продукту 1.

Раздел 12. Присоединение по карбонильной группе

Задача 218.

Ответ:

Быстрее гидролизруется орто-изомер за счет внутримолекулярного катализа. В щелочной среде его гидролиз протекает через образование следующего интермедиата А:



Альдегидная карбонильная группа значительно реакционноспособнее сложноэфирной в реакциях нуклеофильного присоединения, что и приводит к ускорению реакции.

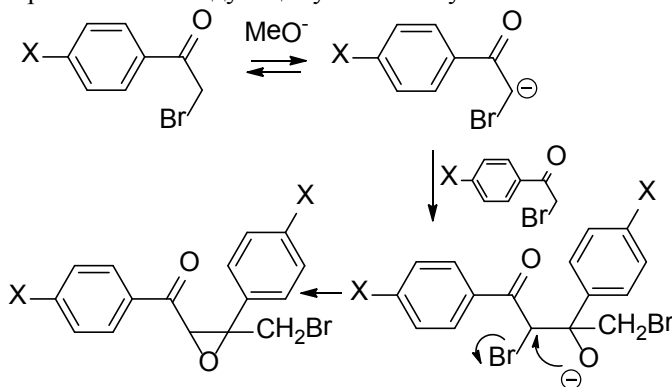
Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 4410–4413; *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 149–156.

Задача 219.

Ответ:

Реакция протекает по следующему механизму:



Значение ρ близко к нулю, т.к. акцепторы стабилизируют карбанион (уменьшают его реакционную способность) и одновременно увеличивает электрофильность карбонильной группы другой молекулы – происходит компенсация электронного эффекта.

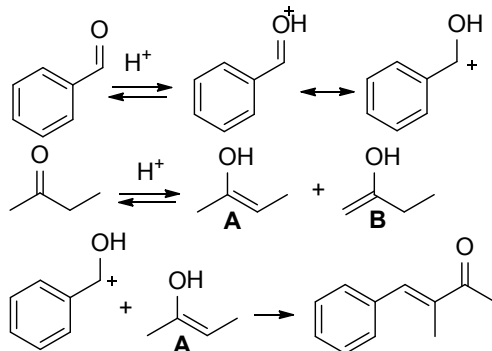
При переходе к хлоркетону скорость выше за счет как повышения концентрации аниона, так и возросшей электрофильности карбонила ($-I$ -эффект для Cl больше чем для Br).

В апротонном растворителе (ДМФА) повышена основность метилата, поэтому возрастает концентрация карбаниона, что приводит к увеличению скорости.

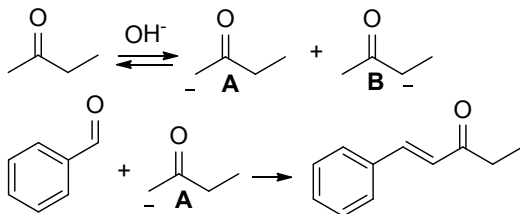
Задача 220.

Ответ:

В кислой среде образуется $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_5$. Это связано с преимущественным образованием термодинамически более стабильной енольной формы А, которая и реагирует с бензальдегидом:

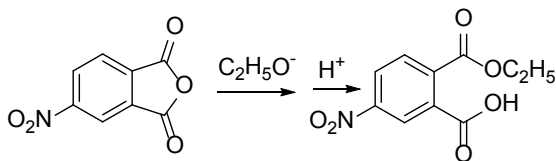
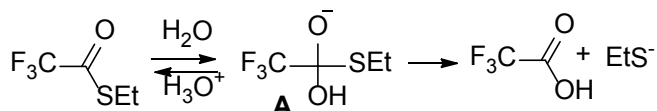


В щелочной среде образуется $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COC}_2\text{H}_5$, поскольку карбанион А легче образуется и более реакционноспособен, чем карбанион В:



Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1959**, 81, 620–624; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 624–626.

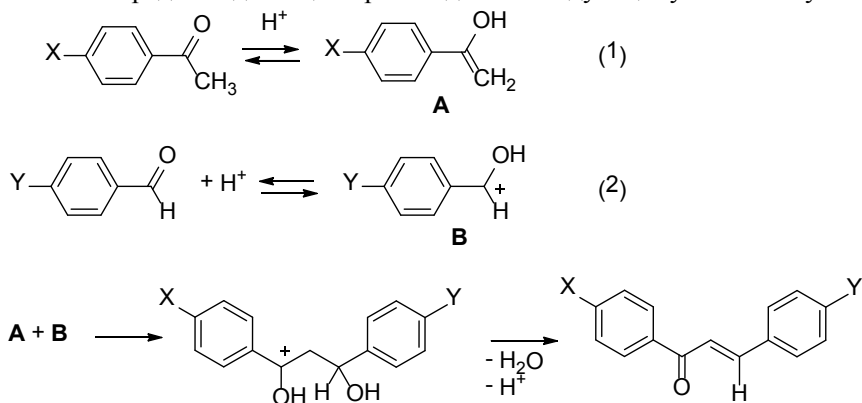
Задача 221.**Ответ:****Литература:***Can. J. Chem.*, **1980**, 58, 617–621.**Задача 222.****Ответ:**

Повышение кислотности среды способствует возврату интермедиата А в исходное состояние и, следовательно, обмену кислорода в исходном соединении.

Литература:*J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1211–1220.**Задача 223.**

Ответ (для случая проведения реакции в кислой среде):

В кислой среде конденсация происходит по следующему механизму:



При этом ключевой стадией является взаимодействие енола А с протонированным альдегидом В. Константа скорости этой стадии сравнительно слабо зависит от заместителей Х и Y, т.к. карбкатионы очень быстро присоединяются к двойным связям. В то же время концентрации интермедиатов А и В зависят от заместителей заметно сильнее. Эта зависимость определяется влиянием заместителей на константы соответствующих равновесий (1) и (2). Акцепторные заместители Х в большей степени дестабилизируют кетонную форму ацетофенона $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$, нежели енольную, по причине большего частичного положительного заряда на атоме углерода кетогруппы по сравнению с углеродом двойной связи. Это сдвигает равновесие (1) в сторону енольной формы А. Поэтому зависимость константы скорости реакции конденсации замещенных ацетофенонов в кислой среде от заместителя будет в целом описываться уравнением Гаммета с положительным знаком реакционного параметра ρ . При этом корреляция будет лучше с обычными σ -константами Гаммета, т.к. тип взаимодействия заместителя с реакционным центром аналогичен таковому в бензойных кислотах:

$$\lg k_x = \rho_x \cdot \sigma_x; \rho_x > 0.$$

Протонирование альдегидов $\text{YC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ будет облегчаться донорными заместителями Y. Поэтому зависимость константы скорости реакции конденсации замещенных бензальдегидов от заместителя будет в кислой среде в целом описываться уравнением Гаммета с отрицательным знаком реакционного параметра ρ . При этом корреляция будет лучше с σ^+ -константами Гаммета, т.к. в реакции (2) образуется карбкатион:

$$\lg k_y = \rho_y \cdot \sigma_y^+; \rho_y < 0.$$

Следует добавить, что по абсолютной величине и ρ_x , и ρ_y будут невелики, так как влияние заместителей на концентрации интермедиатов А и В противоположно по знаку их влиянию на константу скорости взаимодействия между А и В, что приводит к частичной компенсации эффекта. Вид корреляционных уравнений для проведения процесса в основной среде учащиеся дают самостоятельно.

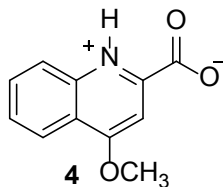
Раздел 14. Дополнительные задачи

Задача 235.

Ответ:

В кислоте 4 основность азота максимальна. Поэтому данное соединение

целиком находится в форме цвиттер-иона (протон полностью перенесен на азот):



Литература:

J. Org. Chem. **1968**, 33(4), 1504–06.

Задача 236.

Ответ:

Надо провести реакцию в дейтерированном спирте ROD. Во втором случае происходит обратимое образование карбаниона, то есть произойдет включение дейтерия в исходный хлоркетон. Это и происходит на самом деле.

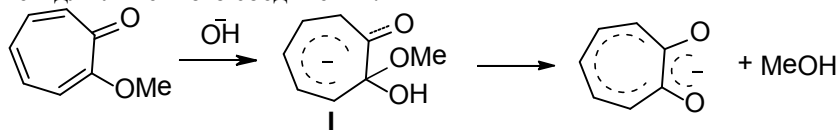
Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89(25), 6704–6711.

Задача 237.

Ответ:

Реакция протекает через образование анионного комплекса I. Отсюда понятно, что вторая реакция с тропоном идет быстрее, поскольку соответствующий анионный интермедиат I более стабилен в этом случае, чем для линейного соединения.



Литература:

J. Chem. Soc. (B), **1971**, 1784–1792.

Задача 238.

Ответ:

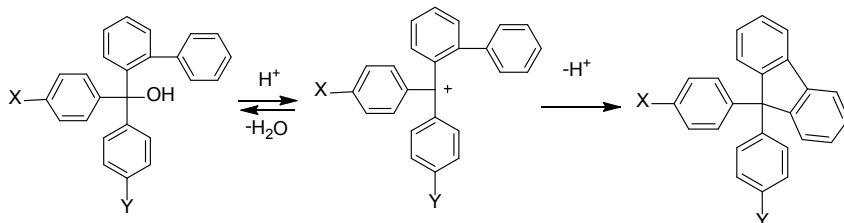
В кислой среде образуются амин и эфир, в щелочной – амид и спирт.

Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101(21), 6277–6282.

Задача 239.

Ответ:



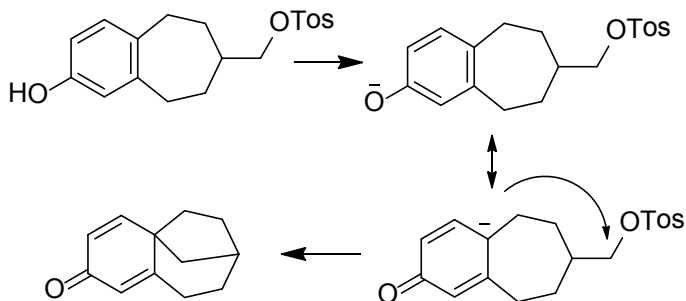
В случае донорных заместителей скоростьопределяющей стадией является стадия циклизации и $\rho > 0$. В случае акцепторных заместителей – стадия образования карбкатиона и $\rho < 0$.

Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89(10), 2342–2347.

Задача 240.

Ответ:

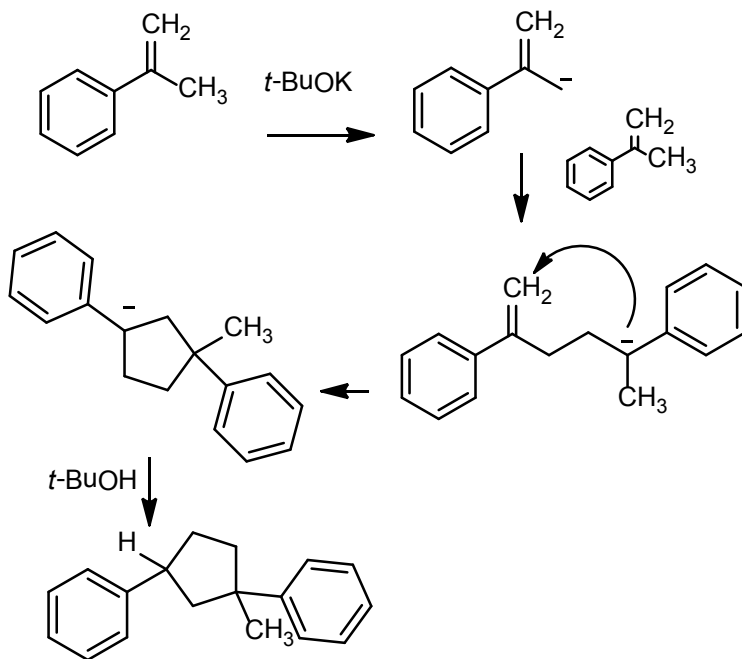


Литература:

J. Org. Chem., **1982**, 47, 5201–5204.

Задача 241.

Ответ:



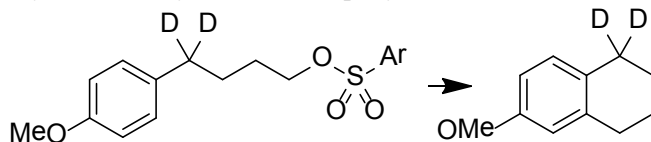
Литература:

J. Org. Chem., **1963**, 28, 3392–3399.

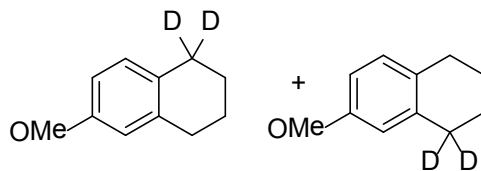
Задача 242.

Ответ:

Надо пометить дейтерием группу $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Ar}$ исходного соединения и посмотреть где окажется метка в продукте. Если реакция протекает по механизму А – то получится один продукт:



Если по механизму В – то получится смесь:

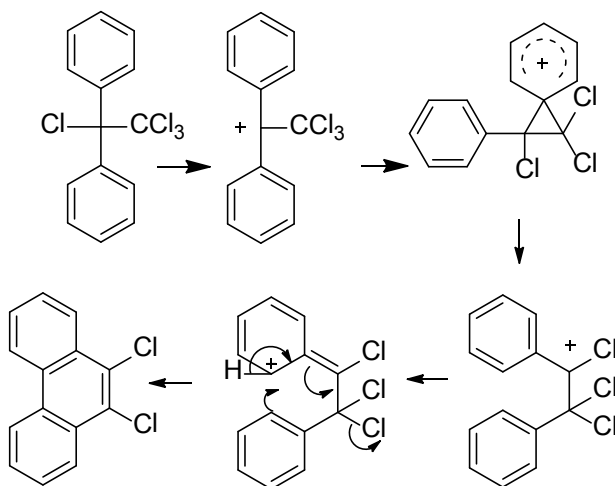


Литература:

J. Am. Chem. Soc., **1971**, 93, 3832–3833.

Задача 243.

Ответ:



Литература:

Helv. Chim. Acta, **1968**, 51, 1572–1581.

Учебное издание

Боярский Вадим Павлович
Бокач Надежда Арсентьевна
Мильцов Сергей

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сборник задач

Учебно-методическое пособие

Компьютерная верстка: *Мещерин В. В.*

Издательство ВВМ
190000, Санкт-Петербург, ул. Декабристов, д. 6, литер А, пом. 10-н

Подписано в печать 18.02.2016. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,24. Тираж 100 экз. Заказ № 134.

Отпечатано в Издательстве ВВМ .
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.
Тел. 8-901-306-62-54